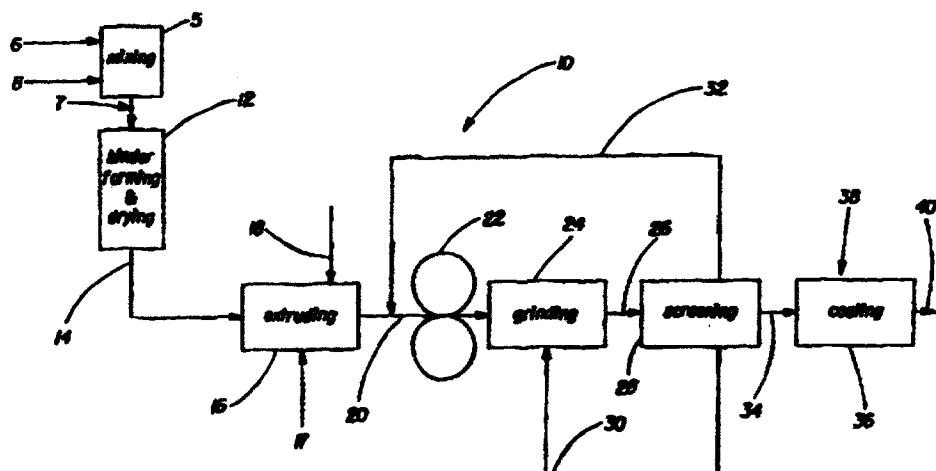




(51) International Patent Classification ⁶ : C11D 17/00, 3/00		A2	(11) International Publication Number: WO 98/12298
(21) International Application Number: PCT/US97/15630		(43) International Publication Date: 26 March 1998 (26.03.98)	
(22) International Filing Date: 10 September 1997 (10.09.97)		(81) Designated States: BR, CA, CN, JP, MX, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Priority Data: 60/026,931 18 September 1996 (18.09.96) US		Published <i>Without international search report and to be republished upon receipt of that report.</i>	
(71) Applicant (for all designated States except US): THE PROCTER & GAMBLE COMPANY [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US).			
(72) Inventors; and			
(75) Inventors/Applicants (for US only): SURUTZIDIS, Athanasios [GR/US]; 6023 Bridgeton-Manor Drive, Hamilton, OH 45011 (US). LEBLANC, Michael, Jude [US/US]; 2216 Ravine Street, Cincinnati, OH 45219 (US).			
(74) Agents: REED, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 (US).			

(54) Title: DUAL COATING PROCESS FOR PRODUCING A PARTICULATE LAUNDRY ADDITIVE COMPOSITION FOR
PERFUME DELIVERY HAVING IMPROVED PHYSICAL PROPERTIES



(57) Abstract

A process for producing a particulate laundry additive composition for perfume delivery primarily in laundry detergent and fabric softening products is disclosed. The aforementioned needs in the art are met by the present invention which provides a process for producing a particulate laundry additive composition for perfume delivery primarily in laundry detergent and fabric softening products. The process essentially includes the steps of inputting an aqueous mixture a first encapsulating material and porous carrier particles (e.g., zeolite X) into an extruder, and thereafter, extruding the first encapsulating material, which is preferably a glassy carbohydrate material, with porous carrier particles, preferably loaded with a perfume, so as to form a hot extrudate. Subsequently, the steps of cooling and grinding the extrudate into granules is completed. In the final step, a second encapsulating material is coated onto the granules to enrobe further the perfume in the carrier particles.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

DUAL COATING PROCESS FOR PRODUCING A PARTICULATE LAUNDRY ADDITIVE COMPOSITION FOR PERFUME DELIVERY HAVING IMPROVED PHYSICAL PROPERTIES

FIELD OF THE INVENTION

The present invention generally relates to a process for producing a particulate laundry additive composition, and more particularly, to an extrusion process which produces a dual-coated particulate laundry additive for perfume delivery in laundry detergent compositions, especially those in the form of granules, agglomerates, laundry bars or pastilles. This process improves upon existing processes in that it provides a composition having unexpectedly better physical properties such as appearance ("whiteness"), moisture protection and perfume protection as evidenced by its substantially reduced odor that is emitted by the particles. The process of the invention may also be employed to produce particulate additive compositions which may be used in fabric softening and dishwashing as well as laundry detergent compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Most consumers have come to expect scented laundry products and to expect that fabrics which have been laundered also have a pleasing fragrance. Perfume additives make laundry compositions more aesthetically pleasing to the consumer, and in some cases the perfume imparts a pleasant fragrance to fabrics treated therewith. However, the amount of perfume carryover from an aqueous laundry bath onto fabrics is often marginal. The detergent manufacturing industry, therefore, has long searched for an effective perfume delivery system for use in laundry products which provides long-lasting, storage-stable fragrance to the product, as well as fragrance to the laundered fabrics.

Laundry and other fabric care compositions which contain perfume mixed with or sprayed onto the compositions are well known in the art and currently commercialized. Because perfumes are made of a combination of volatile compounds, perfume can be continuously emitted from simple solutions and dry mixes to which the perfume has been added. Various techniques have been developed to hinder or delay the release of perfume from compositions so that they will remain aesthetically pleasing for a longer length of time. To date, however, few of the methods deliver significant fabric odor benefits after prolonged storage of the product.

Moreover, there has been a continuing search for methods and compositions which will effectively and efficiently deliver perfume from laundering solutions onto fabric surfaces. As can be seen from the following disclosures in the prior art, various methods of perfume delivery have been developed involving protection of the perfume through

the wash cycle, with release of the perfume onto fabrics. For example, one method entails delivering fabric conditioning agents, including perfume, through the wash and dry cycle via a fatty quaternary ammonium salt. Another method involves a microencapsulation technique which involves the formulation of a shell material which will allow for diffusion of perfume out of the capsule only at certain temperatures. Yet another method involves incorporating perfume into waxy particles to protect the perfume through storage in dry compositions and through the laundry process. The perfume allegedly diffuses through the wax on the fabric in the dryer. Further prior art disclosures involve perfume dispersed with a water-insoluble nonpolymeric carrier material and encapsulated in a protective shell by coating with a water-insoluble friable coating material, and a perfume/cyclodextrin complex protected by clay which provides perfume benefits to at least partially wetted fabrics.

Still another method for delivery of perfume in the wash cycle involves combining the perfume with an emulsifier and water-soluble polymer, forming the mixture into particles, and adding them to a laundry composition. The perfume can also be absorbed onto a porous carrier material, such as a polymeric material. Perfumes have also been absorbed onto a clay or zeolite material which is then admixed into particulate detergent compositions. Generally, the preferred zeolites have been Type A or 4A Zeolites with a nominal pore size of approximately 4 Angstrom units. It is now believed that with Zeolite A or 4A, the perfume is absorbed onto the zeolite surface with relatively little of the perfume actually absorbing into the zeolite pores.

While the adsorption of perfume onto zeolite or polymeric carriers may perhaps provide some improvement over the addition of neat perfume admixed with detergent compositions, industry is still searching for improvements in the length of storage time of the laundry compositions without loss of perfume characteristics, in the intensity or amount of fragrance delivered to fabrics, and in the duration of the perfume scent on the treated fabric surfaces. Furthermore, even with the substantial work done by prior skilled artisans in this area, a need still exists for a simple, more efficient and effective perfume delivery system, preferably in particulate form, which can be mixed with laundry compositions to provide initial and lasting perfume benefits to fabrics which have been treated with the laundry product.

Another problem associated with perfume delivery systems, especially those in particulate form, is concerned with the method by which such particulate perfume delivery systems are made. It has been difficult to produce perfume delivery systems particularly those involving zeolite or polymeric carriers in an economic and efficient manner. Oftentimes, a significant amount of the perfume will evaporate from the carrier material during processing as well as during storage prior to use. Additionally, many

materials which are included in the perfume delivery system to prevent the volatilization of perfume prior to deposition on fabrics can degrade during manufacture, thereby losing their effectiveness. As a consequence, the particulate perfume delivery system sometimes has a tendency to emit its perfume component while stored in the final product, thereby interfering with the desired odor of other perfumes contained in the product. Thus, there has been a need for not only an effective perfume delivery system or additive for laundry detergents, but for a process which can produce such a laundry perfume delivery additive which is efficient, economical, and minimizes or eliminates evaporation of perfume and degradation of materials used during processing.

Accordingly, despite the aforementioned disclosures in the art, there remains a need for a process for producing a particulate laundry additive composition for perfume delivery in laundry detergent and other cleaning or fabric softening products. Additionally, there is a need for such a process which is not only more economical and efficient, but also minimizes evaporation of perfume and the degradation of materials used in this regard during production.

BACKGROUND ART

U.S. Patent 4,539,135, Ramachandran et al, issued September 3, 1985, discloses particulate laundry compounds comprising a clay or zeolite material carrying perfume. U.S. Patent 4,713,193, Tai, issued December 15, 1987, discloses a free-flowing particulate detergent additive comprising a liquid or oily adjunct with a zeolite material. Japanese Patent HEI 4[1992]-218583, Nishishiro, published August 10, 1992, discloses controlled-release materials including perfumes plus zeolites. U.S. Patent 4,304,675, Corey et al, issued December 8, 1981, teaches a method and composition comprising zeolites for deodorizing articles. East German Patent Publication No. 248,508, published August 12, 1987; East German Patent Publication No. 137,599, published September 12, 1979; European Patent Publication No. 535,942, published April 7, 1993, and Publication No. 536,942, published April 14, 1993, by Unilever PLC; U.S. Patent 5,336,665, issued August 9, 1994 to Garner-Gray et al.; and WO 94/28107, published December 8, 1994.

SUMMARY OF THE INVENTION

The aforementioned needs in the art are met by the present invention which provides a process for producing a particulate laundry additive composition for perfume delivery primarily in laundry detergent and fabric softening products. The process essentially comprises the steps of inputting an aqueous mixture a first encapsulating material and porous carrier particles (e.g., zeolite X) into an extruder, and thereafter, extruding the first encapsulating material, which is preferably a glassy carbohydrate material, with porous carrier particles, preferably loaded with a perfume, so as to form a hot extrudate. Subsequently, the steps of cooling and grinding the extrudate into granules

is completed. In the final step, a second encapsulating material is coated onto the granules to enrobe further the perfume in the carrier particles. Unexpectedly, as a result of this process, the perfume is sealed significantly better into the carrier material sufficiently so as not to permit exposure or leaching until subjected to the laundering or softening process.

As used herein, the term "extrudate" refers to a continuous phase material formed from an extruder which can have virtually any desired shape. As used herein, the terms "enrobed" or "coated" mean that the carbohydrate material substantially covers the carrier particles regardless of the overall shape of the particles or material to be enrobed or coated, e.g. agglomerates, extrudate or particles. As used herein, the phrase "glass phase" or "glassy" materials refers to microscopically amorphous solid materials having a glass transition temperature, T_g . As used herein, the phrase "continuous phase" refers to a single fused mass of individual or discrete particles. As used herein, the phrase "median particle size" means the "average" particle size in that about 50% of the particles by number (not mass) are larger and about 50% are smaller than this particle size as measured by standard sieve analysis. All percentages and ratios used herein are expressed as percentages by weight (anhydrous basis) unless otherwise indicated. All documents are incorporated herein by reference.

In accordance with one aspect of the invention, a process for producing a particulate laundry additive composition is provided. This process comprises the steps of: (a) inputting a first encapsulating material and porous carrier particles into an extruder, the porous carrier particles having a perfume absorbed therein; (b) extruding the porous carrier particles and the first encapsulating material so as to form an extrudate containing the porous carrier particles enrobed with the first encapsulating material; (c) cooling the extrudate; (d) grinding the extrudate into granules; and (e) coating the granules with a second encapsulating material, thereby forming the particulate laundry additive composition.

In accordance with another aspect of the invention, another process for producing a particulate laundry additive composition is provided. This process comprises the steps of: (a) inputting a first carbohydrate material and porous carrier particles into an extruder, the porous carrier particles having a perfume absorbed therein; (b) mixing the porous carrier particles and the first encapsulating material so as to form a particulate mixture containing the porous carrier particles enrobed with the first encapsulating material; (c) cooling the particulate mixture; (d) grinding the particulate mixture into granules; and (e) coating the granules with a mixture of a second carbohydrate material, thereby forming the particulate laundry additive composition. The present invention also provides the particulate laundry additive composition made according to any one of the processes described herein.

Accordingly, it is an object of the present invention to provide a process for producing a particulate laundry additive composition for perfume delivery in laundry detergent and other cleaning or fabric softening products. It is also an object of the invention to provide such a process which is more economical, efficient, and one which minimizes product discoloration and the evaporation of perfume and degradation of the materials used during production. These and other objects, features and attendant advantages of the present invention will become apparent to those skilled in the art from a reading of the following detailed description of the preferred embodiment, drawings and the appended claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic flow diagram of the process including a preferred embodiment in which the undersized particle recycling step is completed by feeding the undersized particles back to just before the cooling step.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Process

The process of the invention unexpectedly provides a means by which a perfume-containing particulate laundry additive composition can be prepared without having excessive discoloration and perfume evaporation or degradation during processing and which forms a particulate composition maintaining such perfume prior to its use during the laundering of fabrics. By maintaining the perfume prior to use, it is meant that the perfume is not emitted while stored in the product container, but is only allowed to be emitted during and after deposition on the laundered fabrics as intended. Further, the process unexpectedly prevents the displacement of perfume from the porous carrier particles into the encapsulating material.

While intending not to be bound by theory, it is believed that the process unexpectedly prevents perfume displacement by including a second coating of the encapsulating material onto the perfume-loaded carrier particles. The second coating of encapsulating material is completed subsequent to the sizing operations and may be completed via a variety of known processing techniques. By way of example, the second coating may be sprayed on or completed in a fluid bed coater or similar apparatus. The encapsulating material is preferably a carbohydrate material having a high glass transition temperature (e.g. a T_g greater than 130°C), examples of which are provided hereinafter.

Turning now to Fig. 1 which provides a schematic flow diagram of a preferred embodiment of the process 10, the first step of the process 10 involves inputting a first encapsulating material 6 in aqueous form, and optionally a pigment 8, into a mixer 5 to form an aqueous mixture 7. The mixer 5 can be any conventional tank or vessel having stirring or agitating apparatus included therein. The aqueous mixture 7 is fed to a binder

forming/drying apparatus 12 to form an encapsulating fluid 14. In the binder forming/drying apparatus 12, at least a portion of the water introduced via the aqueous encapsulating material 6 is evaporated via the drying step in this apparatus 12. By a portion, it is meant that the resulting encapsulating fluid 14 contains from about 5% to about 50% of the water originally contained in the encapsulating material 6. Most preferably, however, the encapsulating fluid 14 is substantially free of water.

If the optional pigment 8 is added, it is added in an amount of from about 0.1% to about 10%, and most preferably from about 0.5% to about 5% by weight of the final product. The pigment 8 is preferably selected from the group consisting of titanium dioxide, silica, sodium alumina silicate, ultramarines, optical brighteners and mixtures thereof, although other materials can be used, some of which are listed hereinafter. The most preferred pigment 8 is titanium dioxide. While the pigment 8 is included to prevent discoloration of the ultimate product formed, it may also have the benefit of maintaining the glass transition temperature of the encapsulating fluid 14, lowering its viscosity, and providing superior sealing properties in that the encapsulating fluid is able to prevent emissions of the perfume prior to deposition of the additive on laundered fabrics. The binder/drying apparatus 12 can be a Wiped Film Evaporator (WFE), or heated extruder, in the situation where the encapsulating material 6 is in the molten phase or a conventional spray-drying tower or similar apparatus when the encapsulating material 6 is in the solid phase. Preferably, the encapsulating material 6 is a carbohydrate material, which even more preferably, is in the glass phase after cooling.

In the next step of the process, the encapsulating fluid 14 is inputted to an extruder 16. It should be understood that while extruder 16 can be mixing apparatus, it preferably is an extruder. Porous carrier particles or material 18 as described in detail hereinafter is also added to the extruder 16, preferably near the end of the extruder 16. The extruder 16 can be any known mixing, extrusion, compounding or other apparatus, including but not limited to, extruders commercially available from APV Baker (CP Series), Werner & Pfleiderer (Continua and ZSK Series), Wenger (TF Series); Leistritz (ZSE Series), Buss (LR Series), Reiten Lausar (BT Series); Weber (DS Series), and Columbo (RC Series).

In an optional step of the process invention, a pigment 17 is added to the extruder 16 to aid in the discoloration problem and to modify the viscosity of the mixture being extruded. It should be understood that the benefits of the instant process invention can be achieved by adding the pigment 17 as shown in Fig. 1 and described herein alone, or in addition to the addition of pigment 6 as described previously. The pigment 6 and 17 can be the same, different or various mixtures of the pigment materials described previously. Also, the amount of the pigment 17 added is typically from about 0.1% to about 5%, most preferably from about 1% to about 2% by weight of the final product. Alternatively, dyes

may be used in place of pigments in a typical amount of from 0.01% to about 1%, most typically from about 0.02% to about 0.05%.

Preferably, the extruder 16 is maintained at a temperature of from about 50°C to about 200°C, more preferably from about 110°C to about 170°C, and most preferably from about 120°C to about 160°C. In this way, adequate mixing of the porous carrier particles 18 and the encapsulating fluid 14 is ensured. The residence time of the porous carrier particles 18 and the encapsulating fluid 14 in the extruder 16 is preferably from about 0.1 minutes to about 10 minutes, more preferably from about 0.1 minutes to about 5 minutes, and most preferably from about 0.1 minutes to about 2 minutes. Optionally, the extruder 16 can be depressurized to a level of about 100 mm Hg to about 750 mm Hg, more preferably from about 450 mm Hg to about 735 mm Hg, and most preferably from about 710 mm Hg to about 550 mm Hg.

A hot extrudate 20 containing the porous carrier particles 18 enrobed with the encapsulating fluid 14 is formed in the extruder 16 and subjected to a cooling step in preferably a chilled roll/flaker 22 or similar apparatus. The cooling step preferably cools the extrudate 20 to a temperature in a range from about 20°C to about 100°C, more preferably from about 20°C to about 80°C, and most preferably from about 20°C to about 60°C. Preferably, the cooling step is completed within about 1 second to about 120 seconds, more preferably from about 1 second to about 60 seconds, and most preferably from about 1 second to about 30 seconds. The extrudate 20 has a particulate physical form as it exits the chilled roll/flaker 22. In one particular embodiment, the extrudate 20 can be in the form of noodles which are subsequently processed as described hereinafter.

The extrudate 20 are then subjected to a grinding step 24 which can be completed in any known grinding apparatus such as a hammermill. The resulting particles 26 are screened in screening apparatus 28 to provide particles 34 having a median particle size in a range from about 150 microns to about 1100 microns, more preferably from about 200 microns to about 800 microns, and more preferably from about 400 microns to about 600 microns.

Optionally, the process further comprises the step of screening or separating the particles 26 into undersized or "fines" and oversized or "overs" particles, wherein the undersized particles 32 have a median particle size of less than about 150 microns and the oversized particles 30 have a median particle size of at least 1100 microns. In this regard, the aforementioned undersized particles are recycled back to just before the cooling step or chilled roll/flaker 22, while the oversized particles are sent back to the grinding step 24. Past conventional wisdom by the skilled artisan would have recycled the oversized particles 30 and undersized particles 32 back to the extruder 16. However, the recycle steps described herein do not follow this scheme, but rather, recycle back to the cooling and/or

grinding step as appropriate. The use of these process steps results in minimized carbohydrate material and perfume degradation as the recycled particles are only subject to high temperatures for an extremely short period of time.

The particles 34 are subjected to a coating step 36 in which a second encapsulating material 38 is coated onto particles 34 to seal further the perfume into the particles. The encapsulating material 38 can be the same as or different from the encapsulating material 6 as described more fully hereinafter. As alluded to previously, the coating step 36 can be carried forth via conventional spraying techniques or in any standard fluid bed coating apparatus. Additionally, optional plasticizers may be added with encapsulating material 38 which include sorbitol, polyethylene glycol, propylene glycol, low molecular weight carbohydrates and the like. A mixture of encapsulating material 38, sorbitol, and polyethylene glycol is most preferred for this process.

Optionally, mixtures of carbohydrates having various glass transition temperatures can be used in the coating step 36, such carbohydrates are detailed hereinafter and include Capsul E™ and Amiogum 23™ which are commercially available from National Starch Chemical Co. and American Maze Co., respectively. Optionally, a small amount (e.g. 0.01% to 1%) of a surfactant can be included to prevent clumping in the coating apparatus. Further, subsequent drying and cooling steps may be performed to insure that a uniform and smooth coating of the encapsulating material 38 and optional adjunct plasticizers results on the finished particulate laundry additive composition 40.

The laundry additive composition 40 typically comprises from about 10% to about 95% of the encapsulating materials, preferably from about 20% to about 90%, and more preferably from about 20% to about 75% with typical ratios of first encapsulating material to second encapsulating material of about 1:1 to about 10:1, preferably about 5:1 to about 2:1. The additive composition 40 of the present invention also typically comprise from about 0% to about 90% of agents useful for laundry or cleaning compositions, preferably from about 10% to about 80%, and more preferably from about 25% to about 80%.

The laundry additive composition 40 preferably has a hygroscopicity value of less than about 80%. The "hygroscopicity value", as used herein, means the level of moisture uptake by the glassy particles of the composition 40, as measured by the percent increase in weight of the particles under the following test method. The hygroscopicity value required for the present invention glassy particles is determined by placing 2 grams of particles (approximately 500 micron size particles; not having any moisture barrier coating) in an open container petrie dish under conditions of 90°F and 80% relative humidity for a period of 4 weeks. The percent increase in weight of the particles at the end of this time is the particles hygroscopicity value as used herein. Preferred particles

of the composition have a hygroscopicity value of less than about 50%, more preferably less than about 30%.

Particulate Laundry Additive Composition

The process invention produces a particulate laundry additive composition useful in the delivery of perfumes for laundering processes. The composition includes first and second encapsulating materials, 6 and 38, respectively, both of which preferably are a carbohydrate material.

First Encapsulating Material

The first encapsulating material 6 of the present invention is a glassy material derived from one or more at least partially water-soluble hydroxylic compounds. The at least partially water soluble hydroxylic compounds useful herein are preferably selected from the following classes of materials.

1. Carbohydrates, which can be any or a mixture of: i) Simple sugars (or monosaccharides); ii) Oligosaccharides (defined as carbohydrate chains consisting of 2-10 monosaccharide molecules); iii) Polysaccharides (defined as carbohydrate chains consisting of at least 35 monosaccharide molecules); and iv) Starches including modified starches.

Both linear and branched carbohydrate chains may be used. In addition chemically modified starches and poly-/oligo-saccharides may be used. Typical modifications include the addition of hydrophobic moieties of the form of alkyl, aryl, etc. identical to those found in surfactants to impart some surface activity to these compounds.

2. All natural or synthetic gums such as alginate esters, carrageenin, agar-agar, pectic acid, and natural gums such as gum arabic, gum tragacanth and gum karaya.

3. Chitin and chitosan.

4. Cellulose and cellulose derivatives. Examples include: i) Cellulose acetate and Cellulose acetate phthalate (CAP); ii) Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC); iii) Carboxymethylcellulose (CMC); iv) all enteric/aquatic coatings and mixtures thereof.

5. Silicates, Phosphates and Borates.

6. Polyvinyl alcohol (PVA).

7. Polyethylene glycol (PEG).

8. Plasticizers.

Materials within these classes which are not at least partially water soluble and which have glass transition temperatures, Tg, below the lower limit herein of about 0°C are useful herein only when mixed in such amounts with the hydroxylic compounds useful herein having the required higher Tg such that the glassy particle produced has the required hygroscopicity value of less than about 80%.

Glass transition temperature, commonly abbreviated "Tg", is a well known and readily determined property for glassy materials. This transition is described as being equivalent to the liquification, upon heating through the Tg region, of a material in the glassy state to one in the liquid state. It is not a phase transition such as melting, vaporization, or sublimation. [See William P. Brennan, "What is a Tg?" A review of the scanning calorimetry of the glass transition", Thermal Analysis Application Study #7, Perkin-Elmer Corporation, March 1973.] Measurement of Tg is readily obtained by using a Differential Scanning Calorimeter.

For purposes of the present invention, the Tg of the hydroxylic compounds is obtained for the anhydrous compound not containing any plasticizer (which will impact the measured Tg value of the hydroxylic compound). Glass transition temperature is also described in detail in P. Peyser, "Glass Transition Temperatures of Polymers", Polymer Handbook, Third Edition, J. Brandrup and E. H. Immergut (Wiley-Interscience; 1989), pp. VI/209 - VI/277.

At least one of the hydroxylic compounds useful in the present invention glassy particles must have an anhydrous, nonplasticized Tg of at least 0°C, and for particles not having a moisture barrier coating, at least about 20 °C, preferably at least about 40°C, more preferably at least 60°C, and most preferably at least about 100°C. It is also preferred that these compounds be low temperature processable, preferably within the range of from about 50°C to about 200°C, and more preferably within the range of from about 60 °C to about 160°C.

Preferably, the hydroxylic compound is a carbohydrate material having a dextrose equivalence, DE, of about 75 or less, more preferably of about 65 or less, most preferably between about 25 and 65, and is a simple sugar. As used herein, the term "dextrose equivalence" and abbreviated "DE", refers to the total amount of reducing sugars expressed as dextrose that is present, calculated as a percentage of the total dry substance. The amount is measured on a scale of 0 to 100 with 100 being the amount present in a pure sugar. The usual technique for determining dextrose equivalence is a volumetric alkaline copper method. Both dextrose equivalence and the methods for measuring dextrose equivalence are well-known in the art particularly in the food and syrup industries. Preferred carbohydrate materials of the first encapsulating material of the present invention include sucrose, glucose, lactose, and corn syrup solids.

Second Encapsulating Material

The second encapsulating material 38 according to the present invention which forms the outer layer is a carbohydrate material having an anhydrous, nonplasticized, glass transition temperature, T_g, of at least about 130°C, and more preferably at least about 150 C, and most preferably about 175°C.

The carbohydrate of the second encapsulating material can be any or a mixture of:

- i) Simple sugars (or monosaccharides); ii) Oligosaccharides (defined as carbohydrate chains consisting of 2-10 monosaccharide molecules); iii) Polysaccharides (defined as carbohydrate chains consisting of at least 35 monosaccharide molecules); and iv) Starches including modified starches.

Both linear and branched carbohydrate chains may be used. In addition chemically modified starches and poly-/oligo-saccharides may be used. Typical modifications include the addition of hydrophobic moieties of the form of alkyl, aryl, etc. identical to those found in surfactants to impart some surface activity to these compounds.

The carbohydrate of the second encapsulating material preferably has a dextrose equivalence, DE, of about 20 or less, more preferably about 15 or less and most preferably about 10 or less. Preferably, the carbohydrate of the second encapsulating material is a starch or modified starch, or maltodextrin. Suitable maltodextrins include Maltrin M040™ commercially available from Grains Products Processing, and suitable starches or modified starches include Capsul E™ and Amiogum 23™ which are commercially available from National Starch Chemical Co. and American Maze Co., respectively.

The second encapsulating material may include optional additive ingredients such as plasticizers, anti-agglomeration agents, and mixtures thereof. The optional plasticizers include sorbitol, polyethylene glycol, propylene glycol, low molecular weight carbohydrates and the like with a mixture of sorbitol and polyethylene glycol with small molecular weight polyols being the most preferred. The plasticizer is employed at levels of from about 0.01% to about 5%. The anti-agglomeration agents according to the present invention are preferably a surfactant and are included at low levels of less than 1% of the second encapsulating material. Suitable surfactants for use in the present invention include TWEEN 80™ commercially available from Imperial Chemicals, Inc..

Porous Carrier Particles

As used herein, "porous carrier particles" means any material capable of supporting (e.g., by adsorption onto the surface or absorption into pores) a perfume agent for incorporation into the particulate compositions. Such materials include porous solids selected from the group consisting of amorphous silicates, crystalline nonlayer silicates, layer silicates, calcium carbonates, calcium/sodium carbonate double salts, sodium carbonates, clays, zeolites, sodalites, alkali metal phosphates, macroporous zeolites, chitin microbeads, carboxyalkylcelluloses, carboxyalkylstarches, cyclodextrins, porous starches and mixtures thereof.

Preferred perfume carrier materials are zeolite X, zeolite Y and mixtures thereof.

The term "zeolite" used herein refers to a crystalline aluminosilicate material. The

structural formula of a zeolite is based on the crystal unit cell, the smallest unit of structure represented by



where n is the valence of the cation M, x is the number of water molecules per unit cell, m and y are the total number of tetrahedra per unit cell, and y/m is 1 to 100. Most preferably, y/m is 1 to 5. The cation M can be Group IA and Group IIA elements, such as sodium, potassium, magnesium, and calcium.

The zeolite useful herein is a faujasite-type zeolite, including Type X Zeolite or Type Y Zeolite, both with a nominal pore size of about 8 Angstrom units, typically in the range of from about 7.4 to about 10 Angstrom units.

The aluminosilicate zeolite materials useful in the practice of this invention are commercially available. Methods for producing X and Y-type zeolites are well-known and available in standard texts. Preferred synthetic crystalline aluminosilicate materials useful herein are available under the designation Type X or Type Y.

For purposes of illustration and not by way of limitation, in a preferred embodiment, the crystalline aluminosilicate material is Type X and is selected from the following:

- (I) $Na_{86}[AlO_2]_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$,
- (II) $K_{86}[AlO_2]_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$,
- (III) $Ca_{40}Na_6[AlO_2]_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$,
- (IV) $Sr_{21}Ba_{22}[AlO_2]_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$,

and mixtures thereof, wherein x is from about 0 to about 276. Zeolites of Formula (I) and (II) have a nominal pore size or opening of 8.4 Angstroms units. Zeolites of Formula (III) and (IV) have a nominal pore size or opening of 8.0 Angstroms units.

In another preferred embodiment, the crystalline aluminosilicate material is Type Y and is selected from the following:

- (V) $Na_{56}[AlO_2]_{56} \cdot (SiO_2)_{136}] \cdot xH_2O$,
- (VI) $K_{56}[AlO_2]_{56} \cdot (SiO_2)_{136}] \cdot xH_2O$

and mixture thereof, wherein x is from about 0 to about 276. Zeolites of Formula (V) and (VI) have a nominal pore size or opening of 8.0 Angstroms units.

Zeolites used in the present invention are in particle form having an average particle size from about 0.5 microns to about 120 microns, preferably from about 0.5 microns to about 30 microns, as measured by standard particle size analysis technique.

The size of the zeolite particles allows them to be entrained in the fabrics with which they come in contact. Once established on the fabric surface (with their coating matrix having been washed away during the laundry process), the zeolites can begin to

release their incorporated laundry agents, especially when subjected to heat or humid conditions.

Incorporation of Perfume in Zeolite - The Type X or Type Y Zeolites to be used herein preferably contain less than about 15% desorbable water, more preferably less than about 8% desorbable water, and most preferably less than about 5% desorbable water. Such materials may be obtained by first activating/dehydrating by heating to about 150 to 350°C, optionally with reduced pressure (from about 0.001 to about 20 Torr). After activation, the agent is slowly and thoroughly mixed with the activated zeolite and, optionally, heated to about 60°C for up to about 2 hours to accelerate absorption equilibrium within the zeolite particles. The perfume/zeolite mixture is then cooled to room temperature and is in the form of a free-flowing powder.

The amount of laundry agent incorporated into the zeolite carrier is less than about 20%, typically less than about 18.5%, by weight of the loaded particle, given the limits on the pore volume of the zeolite. It is to be recognized, however, that the present invention particles may exceed this level of laundry agent by weight of the particle, but recognizing that excess levels of laundry agents will not be incorporated into the zeolite, even if only deliverable agents are used. Therefore, the present invention particles may comprise more than 20% by weight of laundry agents. Since any excess laundry agents (as well as any non-deliverable agents present) are not incorporated into the zeolite pores, these materials are likely to be immediately released to the wash solution upon contact with the aqueous wash medium.

In addition to its function of containing/protecting the perfume in the zeolite particles, the carbohydrate material also conveniently serves to agglomerate multiple perfumed zeolite particles into agglomerates having an overall particles size in the range of 200 to 1000 microns, preferably 400 to 600 microns. This reduces dustiness. Moreover, it lessens the tendency of the smaller, individual perfumed zeolites to sift to the bottom of containers filled with granular detergents, which, themselves, typically have particle sizes in the range of 200 to 1000 microns.

Perfume

As used herein the term "perfume" is used to indicate any odoriferous material which is subsequently released into the aqueous bath and/or onto fabrics contacted therewith. The perfume will most often be liquid at ambient temperatures. A wide variety of chemicals are known for perfume uses, including materials such as aldehydes, ketones, alcohols and esters. More commonly, naturally occurring plant and animal oils and exudates comprising complex mixtures of various chemical components are known for use as perfumes. The perfumes herein can be relatively simple in their compositions or can comprise highly sophisticated complex mixtures of natural and synthetic chemical

components, all chosen to provide any desired odor. Typical perfumes can comprise, for example, woody/earthy bases containing exotic materials such as sandalwood, civet and patchouli oil. The perfumes can be of a light floral fragrance, e.g., rose extract, violet extract, and lilac. The perfumes can also be formulated to provide desirable fruity odors, e.g., lime, lemon, and orange. Any chemically compatible material which exudes a pleasant or otherwise desirable odor can be used in the perfumed compositions herein.

Perfumes also include pro-fragrances such as acetal pro-fragrances, ketal pro-fragrances, ester pro-fragrances (e.g., digeranyl succinate), hydrolyzable inorganic-organic pro-fragrances, and mixtures thereof. These pro-fragrances may release the perfume material as a result of simple hydrolysis, or may be pH-change-triggered pro-fragrances (e.g., pH drop) or may be enzymatically releasable pro-fragrances.

Preferred perfume agents useful herein are defined as follows.

For purposes of the present invention compositions exposed to the aqueous medium of the laundry wash process, several characteristic parameters of perfume molecules are important to identify and define: their longest and widest measures; cross sectional area; molecular volume; and molecular surface area. These values are calculated for individual perfume molecules using the CHEMX program (from Chemical Design, Ltd.) for molecules in a minimum energy conformation as determined by the standard geometry optimized in CHEMX and using standard atomic van der Waal radii. Definitions of the parameters are as follows:

"Longest": the greatest distance (in Angstroms) between atoms in the molecule augmented by their van der Waal radii.

"Widest": the greatest distance (in Angstroms) between atoms in the molecule augmented by their van der Waal radii in the projection of the molecule on a plane perpendicular to the "longest" axis of the molecule.

"Cross Sectional Area": area (in square Angstrom units) filled by the projection of the molecule in the plane perpendicular to the longest axis.

"Molecular Volume": the volume (in cubic Angstrom units) filled by the molecule in its minimum energy configuration.

"Molecular Surface Area": arbitrary units that scale as square Angstroms (for calibration purposes, the molecules methyl beta naphthyl ketone, benzyl salicylate, and camphor gum have surface areas measuring 128 ± 3 , 163.5 ± 3 , and 122.5 ± 3 units respectively).

The shape of the molecule is also important for incorporation. For example, a symmetric perfectly spherical molecule that is small enough to be included into the zeolite channels has no preferred orientation and is incorporated from any approach direction. However, for molecules that have a length that exceeds the pore dimension,

there is a preferred "approach orientation" for inclusion. Calculation of a molecule's volume/surface area ratio is used herein to express the "shape index" for a molecule. The higher the value, the more spherical the molecule.

For purposes of the present invention, perfume agents are classified according to their ability to be incorporated into zeolite pores, and hence their utility as components for delivery from the zeolite carrier through an aqueous environment. Plotting these agents in a volume/surface area ratio vs. cross sectional area plane permits convenient classification of the agents in groups according to their incorporability into zeolite. In particular, for the zeolite X and Y carriers according to the present invention, agents are incorporated if they fall below the line (herein referred to as the "incorporation line") defined by the equation:

$$y = -0.01068x + 1.497$$

where x is cross sectional area and y is volume/surface area ratio. Agents that fall below the incorporation line are referred to herein as "deliverable agents"; those agents that fall above the line are referred to herein as "non-deliverable agents".

For containment through the wash, deliverable agents are retained in the zeolite carrier as a function of their affinity for the carrier relative to competing deliverable agents. Affinity is impacted by the molecule's size, hydrophobicity, functionality, volatility, etc., and can be effected via interaction between deliverable agents within the zeolite carrier. These interactions permit improved through the wash containment for the deliverable agents mixture incorporated. Specifically, for the present invention, the use of deliverable agents having at least one dimension that is closely matched to the zeolite carrier pore dimension slows the loss of other deliverable agents in the aqueous wash environment. Deliverable agents that function in this manner are referred to herein as "blocker agents", and are defined herein in the volume/surface area ratio vs. cross sectional area plane as those deliverable agent molecules falling below the "incorporation line" (as defined herein before) but above the line (herein referred to as the "blocker line") defined by the equation:

$$y = -0.01325x + 1.46$$

where x is cross sectional area and y is volume/surface area ratio.

For the present invention compositions which utilize zeolite X and Y as the carriers, all deliverable agents below the "incorporation line" can be delivered and released from the present invention compositions, with the preferred materials being those falling below the "blocker line". Also preferred are mixtures of blocker agents and other deliverable agents. Laundry perfume agent mixtures useful for the present invention laundry particles preferably comprise from about 5% to about 100% (preferably from about 25% to about 100%; more preferably from about 50% to about

100%) deliverable agents; and preferably comprising from about 0.1% to about 100% (preferably from about 0.1% to about 50%) blocker agents, by weight of the laundry agents mixture.

Obviously for the present invention compositions whereby perfume agents are being delivered by the compositions, sensory perception is required for a benefit to be seen by the consumer. For the present invention perfume compositions, the most preferred perfume agents useful herein have a threshold of noticability (measured as odor detection thresholds ("ODT") under carefully controlled GC conditions as described in detail hereinafter) less than or equal to 10 parts per billion ("ppb"). Agents with ODTs between 10 ppb and 1 part per million ("ppm") are less preferred. Agents with ODTs above 1 ppm are preferably avoided. Laundry agent perfume mixtures useful for the present invention laundry particles preferably comprise from about 0% to about 80% of deliverable agents with ODTs between 10 ppb and 1 ppm, and from about 20% to about 100% (preferably from about 30% to about 100%; more preferably from about 50% to about 100%) of deliverable agents with ODTs less than or equal to 10 ppb.

Also preferred are perfumes carried through the laundry process and thereafter released into the air around the dried fabrics (e.g., such as the space around the fabric during storage). This requires movement of the perfume out of the zeolite pores with subsequent partitioning into the air around the fabric. Preferred perfume agents are therefore further identified on the basis of their volatility. Boiling point is used herein as a measure of volatility and preferred materials have a boiling point less than 300°C. Laundry agent perfume mixtures useful for the present invention laundry particles preferably comprise at least about 50% of deliverable agents with boiling point less than 300°C (preferably at least about 60%; more preferably at least about 70%).

In addition, preferred laundry particles herein comprise compositions wherein at least about 80%, and more preferably at least about 90%, of the deliverable agents have a "ClogP value" greater than about 1.0. ClogP values are obtained as follows.

Calculation of ClogP:

These perfume ingredients are characterized by their octanol/water partition coefficient P. The octanol/water partition coefficient of a perfume ingredient is the ratio between its equilibrium concentration in octanol and in water. Since the partition coefficients of most perfume ingredients are large, they are more conveniently given in the form of their logarithm to the base 10, logP.

The logP of many perfume ingredients has been reported; for example, the Pomona92 database, available from Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), contains many, along with citations to the original literature.

However, the logP values are most conveniently calculated by the "CLOGP" program, also available from Daylight CIS. This program also lists experimental logP values when they are available in the Pomona92 database. The "calculated logP" (ClogP) is determined by the fragment approach of Hansch and Leo (cf., A. Leo, in *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Vol. 4, C. Hansch, P.G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990). The fragment approach is based on the chemical structure of each perfume ingredient and takes into account the numbers and types of atoms, the atom connectivity, and chemical bonding. The ClogP values, which are the most reliable and widely used estimates for this physicochemical property, can be used instead of the experimental logP values in the selection of perfume ingredients.

Determination of Odor Detection Thresholds:

The gas chromatograph is characterized to determine the exact volume of material injected by the syringe, the precise split ratio, and the hydrocarbon response using a hydrocarbon standard of known concentration and chain-length distribution. The air flow rate is accurately measured and, assuming the duration of a human inhalation to last 0.2 minutes, the sampled volume is calculated. Since the precise concentration at the detector at any point in time is known, the mass per volume inhaled is known and hence the concentration of material. To determine whether a material has a threshold below 10 ppb, solutions are delivered to the sniff port at the back-calculated concentration. A panelist sniffs the GC effluent and identifies the retention time when odor is noticed. The average over all panelists determines the threshold of noticeability.

The necessary amount of analyte is injected onto the column to achieve a 10 ppb concentration at the detector. Typical gas chromatograph parameters for determining odor detection thresholds are listed below.

GC: 5890 Series II with FID detector

7673 Autosampler

Column: J&W Scientific DB-1

Length 30 meters ID 0.25 mm film thickness 1 micron

Method:

Split Injection: 17/1 split ratio

Autosampler: 1.13 microliters per injection

Column Flow: 1.10 mL/minute

Air Flow: 345 mL/minute

Inlet Temp. 245°C

Detector Temp. 285°C

Temperature Information

Initial Temperature: 50°C

Rate: 5C/minute

Final Temperature: 280°C

Final Time: 6 minutes

Leading assumptions: 0.02 minutes per sniff

GC air adds to sample dilution

Perfume Fixative:

Optionally, the perfume can be combined with a perfume fixative. The perfume fixative materials employed herein are characterized by several criteria which make them especially suitable in the practice of this invention. Dispersible, toxicologically-acceptable, non-skin irritating, inert to the perfume, degradable and/or available from renewable resources, and relatively odorless additives are used. Perfume fixatives are believed to slow the evaporation of more volatile components of the perfume.

Examples of suitable fixatives include members selected from the group consisting of diethyl phthalate, musks, and mixtures thereof. If used, the perfume fixative comprises from about 10% to about 50%, preferably from about 20% to about 40%, by weight, of the perfume.

Adjunct Laundry or Cleaning Ingredients

Adjunct ingredients useful for in or with the laundry or cleaning particulate compositions according to the present invention are selected from the group consisting of surfactants, perfumes, bleaches, bleach promoters, bleach activators, bleach catalysts, chelants, antiscalants, threshold inhibitors, dye transfer inhibitors, photobleaches, enzymes, catalytic antibodies, brighteners, fabric-substantive dyes, antifungals, antimicrobials, insect repellents, soil release polymers, fabric softening agents, dye fixatives, pH jump systems, and mixtures thereof. As can be appreciated for the present invention, these agents useful for laundry or cleaning compositions which are incorporated into the particulate compositions of the present invention may be the same as or different from those agents which are used to formulate the remainder of the laundry and cleaning compositions containing the particulate compositions produced by the instant process. For example, the particulate compositions may comprise a perfume agent and the same or different agent may also be blended into the final composition along with the perfume-containing particulate composition. These agents are selected as desired for the type of composition being formulated, such as granular laundry detergent compositions, granular automatic dishwashing compositions, or hard surface cleaners.

The various types of agents useful in laundry and cleaning compositions are described hereinafter. The compositions containing particulate compositions can optionally include one or more other detergent adjunct materials or other materials for

assisting or enhancing cleaning performance, treatment of the substrate to be cleaned, or to modify the aesthetics of the detergent composition.

Detergent Surfactant

The granules and/or the agglomerates include surfactants at the levels stated previously. The detergents surfactant can be selected from the group consisting of anionic surfactants, nonionic surfactants, cationic surfactants, zwitterionic surfactants and mixtures. Nonlimiting examples of surfactants useful herein include the conventional C₁₁-C₁₈ alkyl benzene sulfonates ("LAS") and primary, branched-chain and random C₁₀-C₂₀ alkyl sulfates ("AS"), the C₁₀-C₁₈ secondary (2,3) alkyl sulfates of the formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)$ CH_3 and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)$ CH_2CH_3 where x and (y + 1) are integers of at least about 7, preferably at least about 9, and M is a water-solubilizing cation, especially sodium, unsaturated sulfates such as oleyl sulfate, the C₁₀-C₁₈ alkyl alkoxy sulfates ("AE_xS"; especially EO 1-7 ethoxy sulfates), C₁₀-C₁₈ alkyl alkoxy carboxylates (especially the EO 1-5 ethoxycarboxylates), the C₁₀-C₁₈ glycerol ethers, the C₁₀-C₁₈ alkyl polyglycosides and their corresponding sulfated polyglycosides, and C₁₂-C₁₈ alpha-sulfonated fatty acid esters. If desired, the conventional nonionic and amphoteric surfactants such as the C₁₂-C₁₈ alkyl ethoxylates ("AE") including the so-called narrow peaked alkyl ethoxylates and C₆-C₁₂ alkyl phenol alkoxylates (especially ethoxylates and mixed ethoxy/propoxy), C₁₂-C₁₈ betaines and sulfobetaines ("sultaines"), C₁₀-C₁₈ amine oxides, and the like, can also be included in the overall compositions. The C₁₀-C₁₈ N-alkyl polyhydroxy fatty acid amides can also be used. Typical examples include the C₁₂-C₁₈ N-methylglucamides. See WO 9,206,154. Other sugar-derived surfactants include the N-alkoxy polyhydroxy fatty acid amides, such as C₁₀-C₁₈ N-(3-methoxypropyl) glucamide. The N-propyl through N-hexyl C₁₂-C₁₈ glucamides can be used for low sudsing. C₁₀-C₂₀ conventional soaps may also be used. If high sudsing is desired, the branched-chain C₁₀-C₁₆ soaps may be used. Mixtures of anionic and nonionic surfactants are especially useful. Other conventional useful surfactants are listed in standard texts.

The C₁₀-C₁₈ alkyl alkoxy sulfates ("AE_xS"; especially EO 1-7 ethoxy sulfates) and C₁₂-C₁₈ alkyl ethoxylates ("AE") are the most preferred for the cellulase-containing detergents described herein.

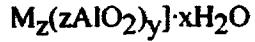
Detergent Builder

The granules and agglomerates preferably include a builder at the previously stated levels. To that end, inorganic as well as organic builders can be used. Also, crystalline as well as amorphous builder materials can be used. Builders are typically used in fabric laundering compositions to assist in the removal of particulate soils and to eliminate or minimize the effects of water hardness during washing processes.

Inorganic or P-containing detergent builders include, but are not limited to, the alkali metal, ammonium and alkanolammonium salts of polyphosphates (exemplified by the tripolyphosphates, pyrophosphates, and glassy polymeric meta-phosphates), phosphonates, phytic acid, silicates, carbonates (including bicarbonates and sesquicarbonates), sulphates, and aluminosilicates. However, non-phosphate builders are required in some locales. Importantly, the compositions herein function surprisingly well even in the presence of the so-called "weak" builders (as compared with phosphates) such as citrate, or in the so-called "under built" situation that may occur with zeolite or layered silicate builders.

Examples of silicate builders are the alkali metal silicates, particularly those having a $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the range 1.6:1 to 3.2:1 and layered silicates, such as the layered sodium silicates described in U.S. Patent 4,664,839, issued May 12, 1987 to H. P. Rieck. NaSKS-6 is the trademark for a crystalline layered silicate marketed by Hoechst (commonly abbreviated herein as "SKS-6"). Unlike zeolite builders, the Na SKS-6 silicate builder does not contain aluminum. NaSKS-6 has the delta- Na_2SiO_5 morphology form of layered silicate. It can be prepared by methods such as those described in German DE-A-3,417,649 and DE-A-3,742,043. SKS-6 is a highly preferred layered silicate for use herein, but other such layered silicates, such as those having the general formula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ wherein M is sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4, preferably 2, and y is a number from 0 to 20, preferably 0 can be used herein. Various other layered silicates from Hoechst include NaSKS-5, NaSKS-7 and NaSKS-11, as the alpha, beta and gamma forms. As noted above, the delta- Na_2SiO_5 (NaSKS-6 form) is most preferred for use herein. Other silicates may also be useful such as for example magnesium silicate, which can serve as a crispening agent in granular formulations, as a stabilizing agent for oxygen bleaches, and as a component of suds control systems.

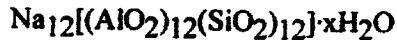
Examples of carbonate builders are the alkaline earth and alkali metal carbonates as disclosed in German Patent Application No. 2,321,001 published on November 15, 1973. As mentioned previously, aluminosilicate builders are useful builders in the present invention. Aluminosilicate builders are of great importance in most currently marketed heavy duty granular detergent compositions, and can also be a significant builder ingredient in liquid detergent formulations. Aluminosilicate builders include those having the empirical formula:



wherein z and y are integers of at least 6, the molar ratio of z to y is in the range from 1.0 to about 0.5, and x is an integer from about 15 to about 264.

Useful aluminosilicate ion exchange materials are commercially available. These aluminosilicates can be crystalline or amorphous in structure and can be naturally-

occurring aluminosilicates or synthetically derived. A method for producing aluminosilicate ion exchange materials is disclosed in U.S. Patent 3,985,669, Krummel, et al, issued October 12, 1976. Preferred synthetic crystalline aluminosilicate ion exchange materials useful herein are available under the designations Zeolite A, Zeolite P (B), Zeolite MAP and Zeolite X. In an especially preferred embodiment, the crystalline aluminosilicate ion exchange material has the formula:



wherein x is from about 20 to about 30, especially about 27. This material is known as Zeolite A. Dehydrated zeolites ($x = 0 - 10$) may also be used herein. Preferably, the aluminosilicate has a particle size of about 0.1-10 microns in diameter.

Organic detergent builders suitable for the purposes of the present invention include, but are not restricted to, a wide variety of polycarboxylate compounds. As used herein, "polycarboxylate" refers to compounds having a plurality of carboxylate groups, preferably at least 3 carboxylates. Polycarboxylate builder can generally be added to the composition in acid form, but can also be added in the form of a neutralized salt. When utilized in salt form, alkali metals, such as sodium, potassium, and lithium, or alkanolammonium salts are preferred.

Included among the polycarboxylate builders are a variety of categories of useful materials. One important category of polycarboxylate builders encompasses the ether polycarboxylates, including oxydisuccinate, as disclosed in Berg, U.S. Patent 3,128,287, issued April 7, 1964, and Lamberti et al, U.S. Patent 3,635,830, issued January 18, 1972. See also "TMS/TDS" builders of U.S. Patent 4,663,071, issued to Bush et al, on May 5, 1987. Suitable ether polycarboxylates also include cyclic compounds, particularly alicyclic compounds, such as those described in U.S. Patents 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874 and 4,102,903.

Other useful detergency builders include the ether hydroxypolycarboxylates, copolymers of maleic anhydride with ethylene or vinyl methyl ether, 1, 3, 5-trihydroxy benzene-2, 4, 6-trisulphonic acid, and carboxymethyloxysuccinic acid, the various alkali metal, ammonium and substituted ammonium salts of polyacetic acids such as ethylenediamine tetraacetic acid and nitrilotriacetic acid, as well as polycarboxylates such as mellitic acid, succinic acid, oxydisuccinic acid, polymaleic acid, benzene 1,3,5-tricarboxylic acid, carboxymethyloxysuccinic acid, and soluble salts thereof.

Citrate builders, e.g., citric acid and soluble salts thereof (particularly sodium salt), are polycarboxylate builders of particular importance for heavy duty liquid detergent formulations due to their availability from renewable resources and their biodegradability. Citrates can also be used in granular compositions, especially in combination with zeolite

and/or layered silicate builders. Oxydisuccinates are also especially useful in such compositions and combinations.

Also suitable in the detergent compositions of the present invention are the 3,3-dicarboxy-4-oxa-1,6-hexanedioates and the related compounds disclosed in U.S. Patent 4,566,984, Bush, issued January 28, 1986. Useful succinic acid builders include the C₅-C₂₀ alkyl and alkenyl succinic acids and salts thereof. A particularly preferred compound of this type is dodeceny succinic acid. Specific examples of succinate builders include: laurylsuccinate, myristylsuccinate, palmitylsuccinate, 2-dodeceny succinate (preferred), 2-pentadeceny succinate, and the like. Laurylsuccinates are the preferred builders of this group, and are described in European Patent Application 86200690.5/0,200,263, published November 5, 1986.

Other suitable polycarboxylates are disclosed in U.S. Patent 4,144,226, Crutchfield et al, issued March 13, 1979 and in U.S. Patent 3,308,067, Diehl, issued March 7, 1967. See also Diehl U.S. Patent 3,723,322.

Fatty acids, e.g., C₁₂-C₁₈ monocarboxylic acids, can also be incorporated into the compositions alone, or in combination with the aforesaid builders, especially citrate and/or the succinate builders, to provide additional builder activity. Such use of fatty acids will generally result in a diminution of sudsing, which should be taken into account by the formulator.

In situations where phosphorus-based builders can be used, and especially in the formulation of bars used for hand-laundering operations, the various alkali metal phosphates such as the well-known sodium tripolyphosphates, sodium pyrophosphate and sodium orthophosphate can be used. Phosphonate builders such as ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate and other known phosphonates (see, for example, U.S. Patents 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 and 3,422,137) can also be used.

Other Adjunct Ingredients

The detergent composition may also include enzymes, enzyme stabilizers, brighteners, polymeric dispersing agents (i.e. polyacrylates), carriers, hydrotropes, suds boosters or suppressers, soil release agents, dye transfer inhibitors, and processing aids.

In order to make the present invention more readily understood, reference is made to the following examples, which are intended to be illustrative only and not intended to be limiting in scope.

Example I

A solution of 82% solid carbohydrate material (having a dextrose equivalence 62) and the balance water is premixed in an agitated mixing vessel with 1.5% by weight TiO₂ powder (commercially sold under the trade name Tronox by the Kerr McGee Chemical Corporation) to form a carbohydrate encapsulation fluid solution. The carbohydrate fluid is

dried to a moisture level of 2% in a LuwaTM Wiped Film Evaporator ("WFE") and is then cooled to form a solid glassy material. The resulting carbohydrate fluid has a moisture level of 2.0%. Thereafter, the carbohydrate fluid and zeolite X loaded with 16% perfume by weight ("PLZ") are inputted at a weight ratio of 1:1 into a 12 barrel, Werner & PfleidererTM ZSK 30 twin screw extruder ("TSE") without a constricting die plate to form agglomerates. Barrels 1 through 4 of the TSE are maintained at a temperature of 80°C while barrels 5 and 6 are maintained at a temperature of 90°C, barrels 7 and 8 at a temperature of 130°C, barrels 9 and 10 at a temperature of 135°C, and barrels 11 and 12 at a temperature of 13°C. The carbohydrate fluid is fed at a temperature of 160°C to the TSE in barrel 7, while the PLZ is added in barrel 11 and intimately mixed with the carbohydrate fluid prior to leaving the TSE as an extrudate having a discharge temperature of 145°C and a rate of 500 g/min. The product is cooled at room temperature to form free flowing particles which are ground in a Fitz MillTM (commercially available from the Fitzpatrick Company) and sized via screening to result in particles in the size range of 150 microns to 1180 microns. The sized particles are then sent to a Wurster fluid bed coater in which an aqueous mixture containing 22.5% of Maltrin M040TM commercially available from Grain Processing Corporation, 1.0% of D-SorbitolTM commercially available from J.T. Baker, 1.0% of polyethylene glycol (CarbowaxTM PEG 600 commercially available from Union Carbide), and 0.5% of surfactant (TWEEN 80TM commercially available from Imperial Chemicals, Inc.(ICI)) is added. The coated particles are dried to produce a particulate composition extremely suitable for use as a laundry additive composition.

The particles formed unexpectedly have a superior "Neat Product Odor" ("NPO") in that it does not emit any detectable odor over the base product odor as observed by a statistically significant number of panelist graders. This provides strong evidence of the lack of perfume displacement from the carrier particles.

Example II

Several detergent compositions made in accordance with the invention and specifically for top-loading washing machines are exemplified below incorporating the perfume particle prepared in Example I.

<u>Base Granule</u>	% Weight		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Aluminosilicate	18.0	22.0	24.0
Sodium Sulfate	10.0	19.0	6
Sodium Polyacrylate Polymer	3.0	2.0	4.0
Polyethylene Glycol (MW=400)	2.0	1.0	--
C12-13 Linear Alkylbenzene Sulfonate, Na	6.0	7.0	8.0
C14-16 Secondary Alkyl Sulfate, Na	3.0	3.0	--

C ₁₄₋₁₅ Alkyl Ethoxylated Sulfate, Na	3.0	9.0	--
Sodium Silicate	1.0	2.0	3.0
Brightener 24/47 ¹	0.3	0.3	0.3
Sodium Carbonate	7.0	26.0	
Carboxymethyl Cellulose	--	--	1.0
DTPMPA ²	--	--	0.5
DTPA ³	0.5	--	--
<u>Admixed Agglomerates</u>			
C ₁₄₋₁₅ Alkyl Sulfate, Na	5.0	--	--
C ₁₂₋₁₃ Linear Alkylbenzene Sulfonate, Na	2.0	--	--
Sodium Carbonate	4.0	--	--
Polyethylene Glycol (MW=4000)	1.0	--	--
<u>Admix</u>			
Sodium Carbonate	--	--	13.0
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Ethoxylate (EO=7)	2.0	0.5	2.0
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Ethoxylate (EO=3)	--	--	2.0
Perfume Spray-On	0.3	0.4	0.3
Perfume Particles ⁴	0.5	0.5	0.5
Polyvinylpyrrolidone	0.5	--	--
Polyvinylpyridine N-oxide	0.5	--	--
Polyvinylpyrrolidone-polyvinylimidazole	0.5	--	--
Distearylamine & Cumene Sulfonic Acid	2.0	--	--
Soil Release Polymer ⁵	0.5	--	--
Lipolase Lipase (100,000 LU/l) ⁶	0.5	--	0.5
Termamyl Amylase (60 KNU/g) ⁶	0.3	--	0.3
CAREZYME® Cellulase (1000 CEVU/g) ⁶	0.3	--	--
Protease (40mg/g) ⁷	0.5	0.5	0.5
NOBS ⁸	5.0	--	--
TAED ⁹	--	--	3.0
Sodium Percarbonate	12.0	--	--
Sodium Perborate Monohydrate	--	--	22.0
Polydimethylsiloxane	0.3	--	3.0
Sodium Sulfate	--	--	3.0
Miscellaneous (water, etc.)	<u>balance</u>	<u>balance</u>	<u>balance</u>
Total	100.0	100.0	100.0

¹ Purchased from Ciba-Geigy

² Diethylene Triamine Pentamethylene Phosphonic Acid

³ Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

⁴ From Example I

⁵ Made according to U.S. Patent 5,415,807, issued May 16, 1995 to Gosselink et al

⁶ Purchased from Novo Nordisk A/S

⁷ Purchased from Genencor

⁸ Nonanoyloxybenzenesulfonate

⁹ Tetra Acetyl Ethylene Diamine

Example III

The following detergent compositions containing a perfume particle from Example I in accordance with the invention are especially suitable for front loading washing machines.

	<u>% Weight</u>	
<u>Base Granule</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Aluminosilicate	15.0	--
Sodium Sulfate	2.0	--
C12-13 Linear Alkylbenzene Sulfonate, Na	3.0	--
DTPMPA ¹	0.5	--
Carboxymethylcellulose	0.5	--
Acrylic Acid/Maleic Acid Co-polymer	4.0	--
<u>Admixed Agglomerates</u>		
C14-15 Alkyl Sulfate, Na	--	11.0
C12-13 Linear Alkylbenzene Sulfonate, Na	5.0	--
C18-22 Alkyl Sulfate, Na	2.0	--
Sodium Silicate	4.0	--
Aluminosilicate	12.0	13.0
Carboxymethylcellulose	--	0.5
Acrylic Acid/Maleic Acid Co-polymer	--	2.0
Sodium Carbonate	8.0	7.0
<u>Admix</u>		
Perfume Spray-On	0.3	0.5
Perfume Particles ²	0.5	0.5
C12-15 Alkyl Ethoxylate (EO=7)	4.0	4.0
C12-15 Alkyl Ethoxylate (EO=3)	2.0	2.0
Acrylic Acid/Maleic Acid Co-polymer	--	3.0
Crystalline Layered Silicate ³	--	12.0
Sodium Citrate	5.0	8.0
Sodium Bicarbonate	5.0	5.0

Sodium Carbonate	6.0	15.0
Polyvinylpyrrolidone	0.5	0.5
Alcalase protease ⁴ (3.0 AU/g)	0.5	1.0
Lipolase Lipase ⁴ (100,000 LU/l)	0.5	0.5
Termamyl Amylase ⁴ (60KNU/g)	0.5	0.5
CAREZYME® Cellulase ⁴ (1000CEVU/g)	0.5	0.5
Sodium Sulfate	4.0	0.0
Miscellaneous (water, etc.)	<u>balance</u>	<u>balance</u>
Total	100.0	100.0

¹ Diethylene Triamine Pentamethylenephosphonic Acid

² From Example I

³ SKS 6 commercially available from Hoechst

⁴ Purchased from Novo Nordisk A/S

Example IV

The following detergent compositions according to the invention are suitable for low wash volume, top loading washing machines.

	(% Weight)
Base Granules	<u>A</u>
Aluminosilicate	7.0
Sodium Sulfate	3.0
Polyethylene Glycol (MW=4000)	0.5
Acrylic Acid/Maleic Acid Co-polymer	6.0
Cationic Surfactant ¹	0.5
C ₁₄ -16 Secondary Alkyl Sulfate, Na	7.0
C ₁₂ -13 Linear Alkylbenzene Sulfonate, Na	13.0
C ₁₄ -15 Alkyl Ethoxylated Sulfate, Na	6.0
Crystalline Layered Silicate ²	6.0
Sodium Silicate	2.0
Oleic Fatty Acid, Na	1.0
Brightener 49 ³	0.3
Sodium Carbonate	28.0
DTPA ⁴	0.3
Admix	
C ₁₂ -15 Alkyl Ethoxylate (EO=7)	1.0
Perfume Spray-On	1.0
Perfume Particles ⁵	1.0
Soil Release Polymer ⁶	0.5
Polyvinylpyrrolidone	0.3
Polyvinylpyridine N-Oxide	0.1
Polyvinylpyrrolidone-polyvinylimidazole	0.1
Lipolase Lipase (100.000LU/g) ⁷	0.3
Termamyl Amylase (60KNU/g) ⁷	0.1
CAREZYME® Cellulase (1000 CEVU/g) ⁷	0.1
Savinase (4.0 KNPU/g) ⁷	1.0
NOBS ⁸	4.0
Sodium Perborate Monohydrate	5.0
Miscellaneous (water, etc.)	<u>balance</u>
Total	100.0

¹ C₁₂-14 Dimethyl Hydroxyethyl Quaternary Ammonium Compound

² SKS 6 commercially available from Hoechst

³ Purchased from Ciba-Geigy

⁴ Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

⁵ From Example I

⁶ Made according to U.S. patent 5,415,807 issued May 16, 1995 to Gosselink et al

⁷ Purchased from Novo Nordisk A/S

⁸ Nonanoyloxybenzenesulfonate

Example V

The following detergent compositions according to the invention are suitable for machine and handwashing operations. The base granule is prepared by a conventional spray drying process in which the starting ingredients are formed into a slurry and passed through a spray drying tower having a counter current stream of hot air (200-400°C) resulting in the formation of porous granules. The remaining adjunct detergent ingredients are sprayed on or added dry.

	(% Weight)		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Base Granule			
C ₁₂₋₁₃ Alkylbenzene Sulfonate, Na	19.0	18.0	19.0
Cationic Surfactant ¹	0.5	0.5	--
DTPMPA ²	0.3	--	--
DTPA ³	--	0.3	--
Sodium Tripolyphosphate	25.0	19.0	29.0
Acrylic/Maleic Co-polymer	1.0	0.6	--
Carboxymethylcellulose	0.3	0.2	0.3
Brightener 49/15/33 ⁴	0.2	0.2	0.2
Sodium Sulfate	28.0	39.0	15.0
Sodium Silicate (2.0R)	7.5	--	--
Sodium Silicate (1.6R)	--	7.5	6.0
Admix			
Sodium Carbonate	5.0	6.0	20.0
C ₁₂₋₁₃ Alkyl Ethoxylate (EO=7)	0.4	--	1.2
Savinase ⁵ Protease (4KNPY/g)	0.6	--	1.0
Termamyl ⁵ Amylase (60KNU/g)	0.4	--	--
Lipolase ⁵ Lipase (100,000 LU/I)	0.1	0.1	0.1
Sav/Ban ⁵ (6 KNPU/100 KNU/g)	--	0.3	--
CAREZYME ⁵ Cellulase (1000 CEVU/g)	--	0.1	--
Soil Release Polymer ⁶	0.1	0.1	0.3
Perfume Spray-On	0.4	0.4	0.4
Quantum(zinc phthalocyanine sulfonate)	2.0	2.0	2.0

Perfume Particles ⁷	1.5	1.5	2.0
Miscellaneous (water, etc.)	<u>balance</u>	<u>balance</u>	<u>balance</u>
Total	100.0	100.0	100.0

¹ C12-14 Dimethyl Hydroxyethyl Quaternary Ammonium Compound

² Diethylene Triamine Pentamethylenephosphoric Acid

³ Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

⁴ Purchased from Ciba-Geigy

⁵ Purchased from Novo Nordisk A/S

⁶ Made according to U.S. patent 5,415,807 issued May 16, 1995 to Gosselink et al

⁷ From Example I

Example VI

The following detergent composition according to the invention is in the form of a laundry bar which is particularly suitable for handwashing operations.

(% Weight)

A

Coconut Fatty Alkyl Sulfate	30.0
Sodium Tripolyphosphate	5.0
Tetrasodium Pyrophosphate	5.0
Sodium Carbonate	20.0
Sodium Sulfate	5.0
Calcium Carbonate	5.0
Na _{1.9} K _{0.1} Ca(CO ₃) ₂	15.0
Aluminosilicate	2.0
Coconut Fatty Alcohol	2.0
Perfume Particles ¹	1.0
Perfume Spray-On	1.0
Miscellaneous (water, etc.)	<u>balance</u>
Total	100.0

¹ From Example I.

Having thus described the invention in detail, it will be clear to those skilled in the art that various changes may be made without departing from the scope of the invention and the invention is not to be considered limited to what is described in the specification.

WHAT IS CLAIMED IS:

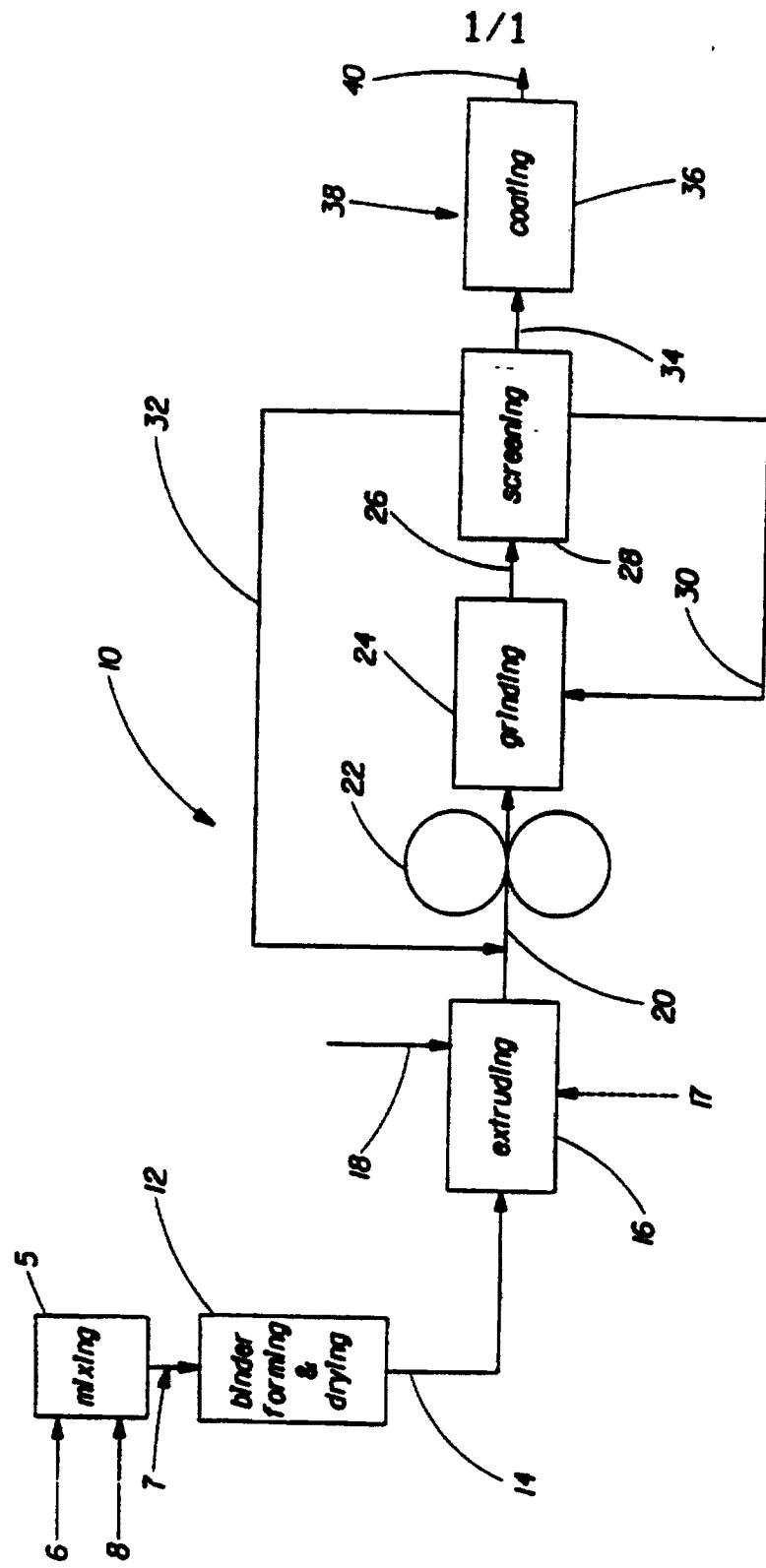
1. A process for producing a particulate laundry additive composition characterized by the steps of:
 - (a) inputting a first encapsulating material and porous carrier particles into an extruder, said porous carrier particles having a perfume absorbed therein;
 - (b) extruding said porous carrier particles and said first encapsulating material so as to form an extrudate containing said porous carrier particles enrobed with said first encapsulating material;
 - (c) cooling said extrudate;
 - (d) grinding said extrudate into granules; and
 - (e) coating said granules with a second encapsulating material, thereby forming said particulate laundry additive composition.
2. The process according to claim 1 wherein said first and second encapsulating materials are substantially free of water.
3. The process according to claims 1-2 wherein said first and second encapsulating materials are in the glass phase and have a glass transition temperature in the range of from 30°C to 200°C.
4. The process according to claims 1-3 wherein said first and second encapsulating materials are selected from starches, polysaccharides, oligosaccharides, disaccharides, monosaccharides, alginate esters, carrageenin, agar-agar, pectic acid, chitosan, chitin, cellulose acetate, cellulose acetate phthalate, carboxymethylcellulase, silicates, phosphates, borates, polyethylene glycols, polyvinyl alcohol, nonionic surfactants and mixtures thereof.
5. The process according to claims 1-4 further characterized by the step of adding a pigment to said extruder.
6. The process according to claim 5 wherein said pigment is selected from the group consisting of titanium dioxide, silica, sodium alumina silicate, ultramarines, optical brighteners and mixtures thereof.
7. The process according to claims 1-6 wherein said cooling step includes cooling said extrudate to be within a temperature range of from 20°C to 100°C.

8. The process according to claims 1-7 wherein said cooling step is completed within 1 second to 120 seconds.

9. The process according to claims 1-8 wherein said porous carrier material is selected from the group consisting of amorphous silicates, crystalline nonlayered silicates, layered silicates, calcium carbonates, calcium/sodium carbonate double salts, sodium carbonates, clays, zeolites, sodalites, alkali metal phosphates, macroporous zeolites, chitin microbeads, carboxyalkylcelluloses, carboxyalkylstarches, cyclodextrins, porous starches and mixtures thereof; and said porous solid has a surface area of at least 50 m²/g.

10. A process for producing a particulate laundry additive composition characterized by the steps of:

- (a) inputting a first carbohydrate material and porous carrier particles into an extruder, said porous carrier particles having a perfume absorbed therein;
- (b) mixing said porous carrier particles and said first encapsulating material so as to form a particulate mixture containing said porous carrier particles enrobed with said first encapsulating material;
- (c) cooling said particulate mixture;
- (d) grinding said particulate mixture into granules; and
- (e) coating said granules with a second carbohydrate material, thereby forming said particulate laundry additive composition.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/37, 3/50, B01J 13/14, A61K 7/46 Franz-Marc-Strasse 12, D-68519 Viernheim (DE). NEU-
MANN, Peter [DE/DE]; Poststrasse 28, D-68309
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06458

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2001 *W/Equivalent* Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679

(25) Einreichungssprache:

US 6,849,591

staaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

staaten (regional): europäisches Patent (AT,
E, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(30) Angaben zur Priorität:

199 32 144.2 9. Juli 1999 (....)

Veröffentlichung

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinweg 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JAHNS, Ekkehard [DE/DE]; Wintergasse 19/2, D-69469 Weinheim (DE). BERTLEFF, Werner [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** MICROCAPSULE PREPARATIONS AND DETERGENTS AND CLEANING AGENTS CONTAINING MICROCAPSULES

(54) **Bezeichnung:** MIKROKAPSELZUBEREITUNGEN UND MIKROKAPSELN ENTHALTENDE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a microcapsule preparation containing microcapsules having a core made from a hydrophobic material and a capsule coating made from a polymer which in a polymerized form contains at least 1 wt. % cationogenic monomers and/or multi-ethylenically unsaturated monomers whose unsaturated points are linked by means of successive chemical bonds, whereby at least one bond can be hydrolyzed by acid. The invention also relates to a microcapsule preparation containing microcapsules having a core which is made of a hydrophobic material comprising at least one olfactory agent or fragrant agent, and a capsule coating made from a polymer which in a polymerized form contains at least 1 wt. % anionogenic monoethylenically unsaturated monomers and/or multi-ethylenically unsaturated monomers whose unsaturated points are linked by means of successive chemical bonds, whereby at least one bond can be basically hydrolyzed. The microcapsules can be used in detergent or cleaning agents.

A1

WO 01/04257

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolyzierbar ist, enthält. Weiter wird beschrieben eine Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolyzierbar ist, enthält. Die Mikrokapselzubereitungen finden Anwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wobei die Mikrokapseln in ihrem Kern ein hydrophobes Material und insbesondere einen Duft- oder Riechstoff enthalten.

Die meisten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten Duft- oder Riechstoffe, um den Zusammensetzungen selbst oder den damit behandelten Textilien oder Oberflächen einen angenehmen Duft zu verleihen. Bei den Duft- oder Riechstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, die mehr oder weniger gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Oxidation empfindlich sind. Es kann daher zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel, wie z.B. Tensiden oder Bleichmitteln, kommen, wodurch der Riechstoff zersetzt und/oder die Geruchsnote verändert wird. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beigemischten Riechstoffmenge sich bereits vor dem Anwendungszeitpunkt verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten.

So offenbart die US 5 188 753 eine Detergenzzusammensetzung, die neben oberflächenaktiven Substanzen Riechstoffteilchen enthält, die einen in einem festen Kern aus Polyethylen, Polyamid, Polystyrol oder dergleichen dispergierten Riechstoff enthalten, wobei die Teilchen in einer zerbrechlichen Hülle aus z.B. Harnstoffformaldehydharzen eingekapselt sind. Die Kapseln zerbrechen bei mechanischer Einwirkung und setzen dabei den eingeschlossenen Riechstoff frei. Es ist unklar, ob die Kapseln bereits beim Wasch- oder Reinigungsvorgang oder bei der späteren Handhabung der behandelten Textilien oder Oberflächen zerbrechen.

Nachteilig bei den bekannten, durch mechanische Einwirkung zerstörbaren Kapseln ist, dass die Freisetzung des darin enthaltenen Duft- oder Riechstoffs nur schwer kontrollierbar ist und von mehr oder weniger zufälligen Einflüssen abhängt. So kann es passieren, dass ein Großteil des enthaltenen Duft- oder Riechstoffs vorzeitig, z.B. bei der Herstellung oder Verarbeitung pulverförmiger

Waschmittel, freigesetzt wird oder dass ein Großteil der Mikrokapseln unverändert mit der verbrauchten Waschflotte in das Abwasser gelangen, ohne ihren Inhalt freigegeben zu haben.

5 Die DE 43 21 205 offenbart Mikrokapseln, deren Schale 1 bis 100 Gew.-% bestimmter Carbonsäureanhydride enthält. Das hydrophobe Kernmaterial besteht z. B. aus einem Klebharz.

Aus der EP 0 839 902 sind Bleichhilfsmittel enthaltende Mikrokapseln bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mikrokapselzubereitungen oder Mikrokapseln enthaltende Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, bei denen der Zeitpunkt der Freisetzung des in den Mikrokapseln enthaltenen Duft- oder Riechstoffs bzw. sonstiger Inhaltsstoffe genau vorherbestimmt ist.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Mikrokapseln gelöst wird, deren Kapselhüllen durch eine pH-Änderung destabilisiert werden.

Die Erfindung betrifft daher eine Mikrokapselzubereitung, welche Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält.

30 In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Mikrokapselzubereitung, welche Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat enthält, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche eine vorstehende Mikrokapselzubereitung enthält.

45 Die erfindungsgemäß verwendeten Mikrokapseln zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Kapselhülle durch eine pH-Änderung, z.B. durch Überführen der Mikrokapseln in ein saures bzw. basisches

Medium, destabilisiert werden kann. Die Destabilisierung kann durch eine Erhöhung der Löslichkeit der Kapselhülle unter Ausbildung ionischer Stellen oder den Wegfall einer Vernetzung oder eine Kombination beider Wirkungsweisen bewirkt werden.

5

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form anionogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "basenlabile"

10 Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht sauren und neutralen pH-Bereich eine maximale Stabilität auf, während sie im basischen pH-Bereich destabilisiert werden.

Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung enthält, werden im Folgenden kollektiv als "säurelabile" Mikrokapseln bezeichnet. Derartige Mikrokapseln weisen im leicht basischen und neutralen pH-Bereich 20 maximale Stabilität auf, während sie im sauren pH-Bereich destabilisiert werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydrophoben Material, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung einen Duft- oder Riechstoff umfasst, um ein bei 20 °C flüssiges Öl oder ein im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C schmelzbares Material, das bei dieser Temperatur nur mäßig oder nicht in Wasser löslich ist und eine Emulsion bildet. Vorzugsweise beträgt der Verteilungskoeffizient $\log_{10} P_{ow}$ des hydrophoben Materials zwischen Octanol und Wasser 30 mehr als 0,5, insbesondere mehr als 1,0. Bildet das hydrophobe Material im angegebenen Temperaturbereich kein flüssiges in Wasser emulgierbares Öl, so kann die Löslichkeit in der wässrigen Phase z.B. durch Zusatz von Elektrolyten, wie Salzen, z.B. Alkalisulfaten, wie Natriumsulfat, sowie den entsprechenden Silikaten 35 oder Phosphaten, verringert werden.

Als hydrophobe Materialien sind prinzipiell alle Stoffe oder Gemische einsetzbar, die sich bei Temperaturen zwischen ihrem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren 40 lassen. Hierzu zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetra-45 chlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z.B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisohexylphthalat,

Diocetylphthalat, Alkylnaphthaline, Dodecylbenzol, Terphenyl und teilweise hydrierte Terphenyle. Es können auch Polymere als hydrophobes Kernmaterial verwendet werden, sofern sich die Polymere in Wasser emulgieren lassen. Diese Voraussetzung ist im Allgemeinen dann erfüllt, wenn die Glastemperatur der Polymeren unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerisate in Wasser emulgiert werden. Beispiele hierfür sind Homo- oder Copolymerisate von C₁-C₂₀-Alkylacrylaten, Homo- oder Copolymerisate von C₃-C₂₀-Methacrylaten, Copolymerisate von Styrol und Styrolderivaten mit Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Polyester, oligomere Polyolefine auf Basis von Ethylen, Propylen oder iso-Butylen, Polyamide und Polycarbonate mit hydrophobem Charakter. Geeignet sind beispielsweise Polybutylacrylat, Polyethylhexylacrylat, Poly(styrol-co-n-butylacrylat) und kalt polymerisiertes Poly(styrol-co-butadien). Als hydrophobes Material können auch Gemische mehrerer der beschriebenen Materialien und Gemische niedermolekularer hydrophober Materialien mit in Wasser emulgierbaren Polymeren verwendet werden.

Unter einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patschuli, Balsamsenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α -Ionon, β -Ionon, γ -Ionon, α -Isomethylionon, Methylcedrylon, Methyldihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-keton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-buty-1,1-dimethyl-indan, Hydroxyphenylbutanon, Benzophenon, Methyl- β -naphthyl-keton, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexyl-carboxaldehyd, Formyl-tricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von

Phenyl-acetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cumarin, Decalacton- γ , Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran, β -Naphthol-methylether, Ambroxan, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryaophyllenalkohol, Tricyclodecenypropionat, Tricyclodecenyacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butyl-cyclohexylacetat.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(tert-butyphenyl)-propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-butyl-cyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenyacetat und Tricyclodecenypropionate.

25 Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie z.B. Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind umfassen: Phenylethyl-alkohol, Terpineol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol-acetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Der Duft- oder Riechstoff kann als alleiniges hydrophobes Material den Kern der Mikrokapseln bilden. Alternativ können die Mikrokapseln neben dem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material enthalten, in dem der Duft- oder Riechstoff gelöst oder dispergiert ist. So ist z.B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Löse- oder Dispergiermittel von Vorteil. Ebenso kann zur Erhöhung der Hydrophobie dieses Duft- oder Riechstoffs diesem ein Öl beigelegt werden.

Vorzugsweise macht der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-%, des hydrophoben Kernmaterials aus.

5 Bevorzugte hydrophobe Materialien sind außerdem solche, die als Aktivstoffe in einer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung wirken und als solche oder im Gemisch mit anderen hydrophoben Substanzen in Wasser emulgierbar sind. Es handelt sich z. B. um Bleichaktivatoren, Schaumämpfer, optische Aufheller, Enzyme bzw.

10 Enzymmischungen oder Gemische der genannten Aktivstoffe mit anderen hydrophoben Substanzen.

Beispiele für verwendbare Bleichaktivatoren sind unter anderem N-Octanoylcapro lactam, N-Octanoyliminodiacetonitril, O-Octanoyl-15 acetonoxim und Isopropenylacetat.

Beispiele für verwendbare Schaumämpfer sind unter anderem Paraffine, Fettsäureester oder organische Polysiloxane.

20 Beispiele für verwendbare optische Aufheller sind unter anderem Bis(styryl)bisphenyle, Aminocumarine und von Ciba-Geigy unter der Bezeichnung Tinopal® erhältliche optische Aufheller.

Beispiele für verwendbare Enzyme sind Lipasen wie Lipolase® und 25 Lipolase Ultra®, die von Novo Nordisk erhältlich sind.

Die Kapselhülle der basenlabilen Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Polymerisat, das in einpolymerisiert 30 Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomer- reinheiten, anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/ oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen ver- 35 bunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält. Anionogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Mo- nomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet.

40 Unter anionogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche im sauren und neutralen pH-Bereich ungeladen vorliegen, im basischen pH-Bereich jedoch anionischen Ladungscharakter aufweisen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zum Zustand mit anionischem Ladungscharakter kann durch Deproto- 45 nierung oder Hydrolyse oder durch kombinierte Deprotonierung/Hydrolyse erfolgen. Beispiele geeigneter anionogener Monomere sind

ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren.

Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren weisen im Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure und dergleichen aufführen. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren weisen im Allgemeinen 4 bis 20, vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele lassen sich Maleinsäure, Mono- und Di-(C₁-C₁₂)-alkylmaleinsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Fumarsäure, Citrakonsäure und Methylenmalonsäure aufführen. Die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren können auch in Form ihrer Halbester mit z.B. C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₆-Alkanolen vorliegen, wie z.B. Maleinsäuremono(C₁-C₆)-alkylester. Weiterhin sind die intramolekularen Anhydride der genannten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren geeignet. Intramolekulare Anhydride von Dicarbonsäuren sind z.B. Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid und Citrakonsäureanhydrid. Wird Maleinsäureanhydrid verwendet, wird es vorteilhafterweise in einer Menge von mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, eingesetzt.

Durch die im basischen Medium erfolgende Umwandlung der einpolymerisierten anionogenen Monomereinheiten in Einheiten mit einer vollen Anionenladung oder einem Vielfachen davon wird die Löslichkeit der Kapselhülle stark erhöht. Die Kapselhülle wird dadurch teilweise angelöst beziehungsweise vollständig aufgelöst, wobei die Mikrokapseln ihren Inhalt spontan freigeben oder bei geringer mechanischer Belastung zerbrechen. Während die Deprotionierung der monoethylenisch ungesättigten Mono- beziehungsweise Dicarbonsäuren relativ rasch erfolgt, verläuft die Hydrolyse der intramolekularen Dicarbonsäureanhydride unter Bildung anionischer Stellen vergleichsweise langsam. Durch geeignete Auswahl der anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren kann daher die Geschwindigkeit der Destabilisierung der Mikrokapseln gezielt gesteuert werden.

Unter einer basisch hydrolysierbaren Bindung wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eine Bindung verstanden, die in wässriger Lösung durch Einwirkung einer Base, z.B. im pH-Bereich von 8 bis 14, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der basisch hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureanhydridbindung.

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung sind demzufolge die intermolekularen Anhydride monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit im Allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 5 Kohlenstoffatomen. Es kann sich um symmetrische oder unsymmetrische Anhydride der ungesättigten Monocarbonsäuren handeln. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Vinylbenzoësäure und der gleichen. Es kommen auch die symmetrischen oder unsymmetrischen 10 Anhydride von Halbestern monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren in Betracht. Bevorzugt sind Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid und 4-Vinylbenzoësäureanhydrid.

15

Die einpolymerisierten Einheiten der mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit basisch hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung durch Hydrolyse einer Bindung im basischen Milieu aufgehoben wird, wodurch 20 die Kapselhülle destabilisiert wird.

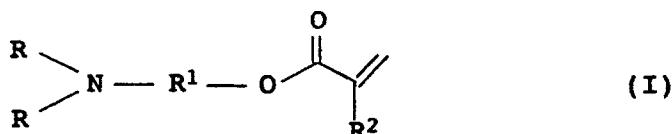
Säurelabile Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung weisen eine Kapselhülle aus einem Polymerisat auf, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf gesamte Monomereinheiten, kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar 25 ist, enthält. Kationogene Monomere werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% verwendet.

35 Unter kationogenen Monomeren werden Monomere verstanden, die Seitengruppen aufweisen, welche bei basischem und neutralem pH ungeladen vorliegen, im sauren pH-Bereich jedoch kationischen Ladungscharakter annehmen. Der Übergang vom ungeladenen Zustand zu einem Zustand mit kationischem Ladungscharakter erfolgt z.B. 40 durch Protonierung.

Geeignete kationogene Monomere sind z.B. Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide. Die Aminoalkyl(meth)acrylate weisen z.B. die Formel I auf

45

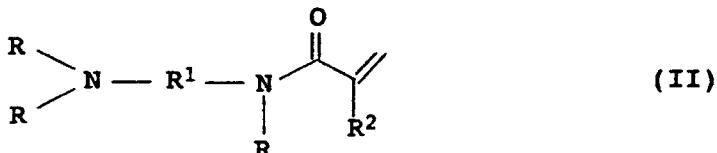
9



5

worin die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl oder Polyoxy(C₁-C₄)alkylen mit 2 bis 500 Alkyleneinheiten stehen oder zwei Reste R zusammen mit 10 dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, Ring bilden; R¹ für C₁-C₁₈-Alkylen, vorzugsweise C₂-C₆-Alkylen steht und R² für Wasserstoff oder Methyl steht. Die Aminoalkyl(meth)acrylamide weisen z.B. die Formel II auf

15



20

worin R, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung besitzen. Geeignete Beispiele sind N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, 2-tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, 3-Dimethylaminoneopentylacrylat.

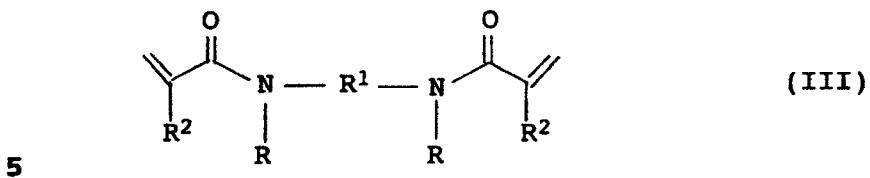
Die Aminoalkyl(meth)acrylate beziehungsweise Aminoalkyl(meth)-acrylamide werden im sauren pH-Bereich an der Aminogruppe leicht protoniert, wodurch die Löslichkeit der sie enthaltenden Polymere 30 risate im wässrigen Medium erhöht wird. Dies führt zu einer Destabilisierung der Mikrokapseln mit einer Kapselhülle aus einem derartigen Polymerisat.

Eine sauer hydrolysierbare Bindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Bindung, die in wässriger Lösung durch eine verdünnte Säure, z.B. bei einem pH von 2 bis 7, hydrolysiert wird. Vorzugsweise handelt es sich bei der sauer hydrolysierbaren Bindung um eine Carbonsäureamidbindung.

40 Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung sind Alkylenbis(meth)acrylamide. Vorzugsweise weisen die Alkylenbis(meth)acrylamide die Formel III auf,

45

10



worin R, R¹ und R² die bereits angegebenen Bedeutungen haben. Geeignete Beispiele sind N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Hexamethylen-bis-methacrylamid.

10

Die einpolymerisierten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere mit sauer hydrolysierbarer Bindung wirken als temporäre Vernetzer, deren vernetzende Wirkung im sauren Medium durch Hydrolyse aufgehoben wird, wodurch die Kapselhülle der Mikrokapseln 15 destabilisiert wird.

20

Das die Kapselhülle bildende Polymerisat kann neben dem vorstehend angesprochenen Monomeren weitere Monomere in einpolymerisierter Form enthalten. Geeignete Polymerisate enthalten in ein- 20 polymerisierter Form:

25

- 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 10 bis 100 Gew.-%, der vorstehend erörterten anionogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist; oder

30

kationogenen monoethylenisch ungesättigten Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist,

35

- 0 bis 95 Gew.-% neutraler monoethylenisch ungesättigter Monomere,

40

- 0 bis 80 Gew.-% permanent vernetzend wirkender Monomere, die mindestens zwei ethylenische nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen und

- 0 bis 20 Gew.-% wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere,

45 wobei sich die Mengen der Monomere auf 100 Gew.-% ergänzen.

11

Bei den neutralen, d.h. nicht an- oder kationogenen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einwertigen C₁-C₂₄-Alkoholen, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat,

5 Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylacrylat,

10 Phenylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Palmitylacrylat, Stearylmethacrylat und Palmitylmethacrylat; vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und α-Methylstyrol, Vinylpyridin;

15 Vinylester von C₁-C₂₀-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat; Methacrylnitril, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylcyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid,

20 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

Die neutralen monoethylenisch ungesättigten Monomere werden, sofern verwendet, in Mengen bis zu 95 Gew.-%, z. B. 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 90 Gew.-% verwendet. Bevorzugt 25 eingesetzte neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Styrol, Methacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpyridin.

Permanent vernetzend wirkende Monomere, die verwendet werden 30 können, sind z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von zweiwertigen C₂-C₂₄-Alkoholen ableiten, z.B. Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 35 1,6-Hexandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldimethacrylat, Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat. Sofern verwendet, werden die permanent vernetzend wirkenden Monomere bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, mitverwendet. Die Verwendung der permanent vernetzend wirkenden Monomeren führt dazu, dass sich die Mikrokapselwände bei Einwirkung von wässrigen Säuren beziehungsweise Basen nicht vollständig auflösen, sondern nur mehr oder weniger stark quellen. Durch das Quellen wird die Mikrokapselwand für das hydrophobe Material im Kapselkern durchlässiger, so dass über die Menge des eingesetzten

12

Vernetzers eine kontrollierte Freisetzung des hydrophoben Materials im Kapselkern ermöglicht wird. Größere Mengen an Vernetzer führen im Allgemeinen zu einer langsameren Freigabe des hydrophoben Kerns der Mikrokapseln.

5

Die Auflösungs- beziehungsweise Quellgeschwindigkeit der Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls durch Mitverwendung von wasserlöslichen Monomeren weiter modifiziert werden. Beispiele wasserlöslicher monoethylenisch ungesättigter Monomere sind Acrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat und Acrylnitril. Sofern verwendet, werden diese Monomere in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% verwendet.

Das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Kernmaterials zur gesamten Kapsel beträgt vorzugsweise 50 bis 98%, insbesondere 70 bis 95%. Die Mikrokapseln weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 1 bis 100 µm, insbesondere 2 bis 50 µm auf. Der mittlere Durchmesser ist definiert als Volumenmittelwert einer Kapselgrößenverteilung, meßbar z.B. durch Fraunhoferbeugung ("Malvern Mastersizer") oder Einzelteilchenmessung in Kapillaren ("Coulter Counter").

25

Die Mikrokapseln sind durch Polymerisation eines die Kapselhülle konstituierenden Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion erhältlich, wobei die Ölphase aus einem oben erörterten hydrophoben Material besteht, das gemäß bestimmter Aspekte der Erfindung wenigstens einen Duft- oder Riechstoff enthält. Dieses Herstellungsverfahren ist an sich bekannt und z.B. in der DE-A-4321205 beschrieben.

Der Kern der Mikrokapseln wird von einem in Wasser emulgierbaren hydrophoben Material gebildet. Das hydrophobe Material dient gleichzeitig als Lösungs- oder Dispergiermittel für das bei der Herstellung der Kapselhüllen durch Polymerisation eingesetzte Monomergemisch. Die Polymerisation findet dann in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und den Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler in dem hydrophoben Material löst und die so erhaltene Lösung in einem wässrigen Medium mit einem Emulgator und/oder Schutzkolloid emulgiert. Man kann jedoch auch zunächst die hydrophobe Phase oder Bestandteile davon in der wässrigen Phase emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren oder den Polymerisationsinitiator sowie die gegebenenfalls noch mitzuverwendenden Hilfs-

stoffe, wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das hydrophobe Material und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Da das hydrophobe 5 Material in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt werden soll, werden vorzugsweise nur solche hydrophobe Materialien eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser begrenzt ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Verkapselung des hydrophoben Materials in der 10 Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im hydrophoben Material auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im Wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Öltröpfchen Oligo- und Polymere, die weder in der Ölphase noch in der 15 Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und an die Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der Wasserphase wandern. Dort bilden sie im Verlauf der weiteren Polymerisation das Wandmaterial, das schließlich das hydrophobe Material als Kern der Mikrokapseln umhüllt.

20

Zur Ausbildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion werden in der Regel Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwendet. Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginat, Pectine, abgebaute Stärken und Kasein einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung ionischer Schutzkolloide. Als ionische Schutzkolloide lassen sich 30 Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerivate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat, sowie Polymerivate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd anführen. Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als ionische Schutzkolloide verwendeten Polymerivate haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 500 35 bis 1 000 000, vorzugsweise 1000 bis 500 000.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise eingesetzten Mengen, z.B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu polymerisierenden Monomere, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder

in den Monomeren löslich sind. Beispiele dafür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat, Dilauryloperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen.

5 Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 90°C, durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei verminderter oder erhöhtem Druck erfolgen, z.B. im Bereich von 0,5 bis 20 bar. Zweckmäßigerweise geht 10 man so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloid und/oder Emulgatoren, hydrophoben Materialien, Polymerisationsinitiatoren und Monomeren mit einem schnellaufenden Dispergator auf die gewünschte Tröpfchengröße des hydrophoben Materials emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur des 15 Polymerisationsinitiators erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Polymerisationsinitiators in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch weitere Zeit, z.B. 2 bis 20 6 Stunden lang fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen.

Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während 25 der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in 2 oder mehr Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall des Polymerisationsinitiators 30 gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder 35 nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50°C betragen. Im Allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40°C, vorzugsweise 3 bis 30°C.

40 Die nach der vorstehend geschilderten Vorgehensweise erhaltenen Mikrokapseldispersionen können anschließend in üblicher Weise sprühgetrocknet werden. Zur Erleichterung der Redispergierung der sprühgetrockneten Mikrokapseln können den Dispersionen vor der Sprühtrocknung gegebenenfalls zusätzliche Mengen an Emulgator 45 und/oder Schutzkolloid zugegeben werden. Geeignete Emulgatoren beziehungsweise Schutzkolloide sind die vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Mikrokapseldispersion genannten. Im

15

Allgemeinen wird die wässrige Mikrokapseldispersion in einem Warmluftstrom zerstäubt, der im Gleich- oder Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom, mit dem Sprühnebel geführt wird. Die Ein-gangstemperatur des Warmluftstroms liegt üblicherweise im Bereich 5 von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangs-temperatur des Luftstroms liegt im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 80°C. Das Versprühen der wässrigen Mikrokapselémulsion kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehr-stoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Ab-10 scheidung der sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklen oder Filterabschei-dern. Die flüssigen oder sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitun-15 gen können zur Formulierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.

15

Durch die Mikroverkapselung werden die Duft- und Riechstoffe vor unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und vor vorzeitiger Verflüchtigung geschützt. Die Freisetzung der Duft- und Riechstoffe aus den Mi-20 krokapseln wird bei den erfindungsgemäßen Mikrokapseln durch eine pH-Änderung induziert. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels enthält eine sprühgetrocknete er-findungsgemäße basenlabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasserlöslichen Base oder eine sprühgetrocknete säu-25 relabile Mikrokapselzubereitung zusammen mit einer festen wasser-löslichen Säure. Im trockenen Zustand findet keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen der Säure oder Base und den Mikrokapseln statt. Beim Auflösungsvorgang des Wasch- oder Reinigungsmittels in Wasser wird die Säure oder Base gelöst, und die wässrige Lö-30 sung solubilisiert beziehungsweise destabilisiert die Kapselhül-len der Mikrokapseln, die auf diese Weise ihren Inhalt mehr oder weniger schnell freisetzen. Eine andere Ausführungsform des er-findungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels ist ein flüssiges Mittel, das eine erfindungsgemäße Mikrokapselzubereitung in einem 35 flüssigen Medium enthält, welches beim Verdünnen mit Wasser eine pH-Änderung erfährt. Eine pH-Änderung beim Auflösen oder Verdün-nen des Wasch- oder Reinigungsmittels kann bisweilen durch die auf der Wasserhärte beruhende Basizität des Leitungswassers er-folgen. Im Allgemeinen ist eine pH-Änderung um wenigstens 0,5, 40 vorzugsweise wenigstens 1,0, besonders bevorzugt wenigstens 1,5 pH-Einheiten ausreichend zur Destabilisierung der erfindungsgemä-ßen Mikrokapseln.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüs-siger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben den erfin-dungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen in der Regel weitere übli-che Bestandteile. Zu den üblichen Bestandteilen von Waschmitteln

16

für Textilien zählen unter anderem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder), d.h. anorganische Builder und/ oder organische Cobuilder, Tenside, insbesondere anionische und/ oder nichtionische Tenside. Weitere Hilfs- und Begleitstoffe sind 5 Stellmittel, Komplexbildner, Phosphate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-release-Polymer, Farübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, unverkapselte Parfümöl, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen. Die 10 Auswahl geeigneter Hilfsstoffe liegt im Rahmen des Fachwissens des Fachmanns. Zu den Waschmitteln zählen vorliegend auch Textilnachbehandlungsmittel, wie Weichspüler sowie imprägnierte Vliese, die mit der feuchten Wäsche in den Wäschetrockner eingelegt werden und Zusätze, die bei der Wäsche getrennt vom Waschmittel zu- 15 gesetzt werden.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

20

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise 25 gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium austauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 021 491, EP-A 0 087 035, US 4,604,224, GB-A 20 13 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und WO-A-94/24 251.

30

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium- 35 salze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise

einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkolxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid ein-
 5 setzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder bis C₂₂-Alkohole können die
 10 Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie bei-
 15 spielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

20 Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium- und Lithium- und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

25 Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/ oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind 30 hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statischer Verteilung enthalten. 35 Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

40 Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vor-

zugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nicht-ionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel mit 3 5 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

10

C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkylenbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkylen-Resten;

15

C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Glucon-säure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharose-mono-, -di- und -tricarbonsäure;

20

Aminopolycarboxylate wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Serindiessigsäure;

25

Salze von Phosphonsäuren wie z.B. Hydroxyethandiphosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat).

Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

30

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

35

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis 60 Gew.-%

aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

40

einpolymerisiert enthalten sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet.

45 Bevorzugt ist Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

5

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

15

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie 20 DE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymeren von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Co-builder vorzugsweise:

25 Copolymeren von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, insbesondere bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10000 bis 150000;

30 Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis 35 80:20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 40 90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

20

Copolymeren von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymeren von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

5

Pfropfpolymeren ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, sind ebenfalls als organische Co-builder geeignet.

10

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 15 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) 20 und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure 25 oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu M_w = 5000 wie z.B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- beziehungsweise Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrwertige C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US 4,746,456.

35 Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute beziehungsweise abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenglykoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure 40 und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

Polyglyoxylsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und 45 EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

5 Vorzugsweise verwendet man als organische Cobuilder auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellt, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbon-
10 säuren beziehungsweise mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z.B. 15 bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10000, vorzugsweise bis zu 5000.

Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren 20 für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;
25 Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure. Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, 30 EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020.

Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfpf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299, 35 US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und 40 Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15000 bis 100 000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, 45 DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

22

Geeignete Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulosen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten.

5 Die erfindungsgemäßen Parfume und Geruchsstoffe enthaltenden Mikrokapseln werden vorzugsweise in pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln sowie in Waschmitteltabletten eingesetzt. Dabei kann es sich um klassische Vollwaschmittel oder konzentrierte beziehungsweise kompaktierte Waschmittel handeln.

10

Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges (Voll)Waschmittel, das Parfume und Geruchsstoffe in Mikrokapseln enthält, kann beispielsweise die nachstehende Zusammensetzung aufweisen:

15

0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, wobei vorzugsweise maximal 8 Gew.-% LAS, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-% LAS in der Waschmittelformulierung enthalten sind,

20

0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,

0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines 25 organischen Cobuilders,

0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Perborat oder Percarbonat,

30 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% erfindungsgemäße Mikrokapseln,

0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5 Gew.-% eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,

35

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% Protease,

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% andere Waschmittelenzyme,

40

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,

ad 100% übliche Hilfsstoffe und Wasser.

45

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1200, insbesondere 500 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

5

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Shampoos, Badezusätzen, Allzweckreiniger für nicht-textile Oberflächen, z.B. aus Metall, lackiertem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische

10 Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten neben der Mikrokapselzubereitung üblicherweise Tenside, z.B. anionische oder nichtionische Tenside, Solubilisatoren, polymere Reinigungsverstärker, Farbstoffe, nichtverkapselte Duftstoffe und andere übliche Zusatzstoffe enthalten. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielweise in HAPPI, Juni 1988, S. 78 (B. Milwidsky).

Reinigungsmittel können flüssig, pastös, Schaumförmig oder fest formuliert werden. Beispielsweise werden maschinelle Geschirr-

20 spülmittel meist als Pulver, Granulat oder Tablette formuliert. Pulverförmige Formulierungen findet man auch bei abrasiven Scheuermitteln.

Üblicherweise werden die Mittel in Form wässriger Konzentrate in 25 den Handel gebracht, die unverdünnt oder verdünnt angewendet werden.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Mikrokapseln für Reinigungsmittelformulierungen, die pulver-, granulat- oder ta-30 blettenförmig sind oder die flüssig bzw. pastös sind und erst beim Verdünnen mit Wasser zu einer säure- oder alkali-induzierten Öffnung der Mikrokapseln führen.

Typische Beispiele für anionische Tenside, die in Reinigungsmitteln zur Anwendung gelangen sind:

35 Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate,

Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,

α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate,

Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate,

40 Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate,

Fettsäureamid-(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate,

Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionate,

Sarkosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate,

Alkyl(ether)phosphate, Hydroxyalkylsarkosinate;

45

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind:
Fettsäureamidpolyglycolether, Fett- und
Oxoalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether,
Fettsäurepolyglycolester, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte
5 Triglyceride, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid
und/oder Butylenoxid. Sofern die nichtionischen Tenside
Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle,
vorzugsweise jedoch eine eingeeigte Homologenverteilung
aufweisen.

10

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester (Esterquats).

15 Typische Beispiele für amphotere beziehungsweise zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Eine Übersicht über geeignete Tenside findet sich beispielsweise
20 in J. Falbe (Hrsg.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin 1987, S.54-124. Als Tenside für Reinigungsformulierungen kommen auch die vorstehend für Waschmittel beschriebenen Tenside in Betracht. Die Tenside sind in Mengen von 2,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktiv-
25 substanzgehalt, enthalten. Üblicherweise handelt es sich bei den Reinigungsmitteln um wässrige Lösungen mit einem Aktivsubstanzgehalt von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Gerüstsubstanzen (Builder): Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden als Builder in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere anorganische und/oder organische Komplexbildner verwendet, die vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Aminsalze und insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Zur Anwendung in Reinigerformulierungen kommen auch alle vorgehend für Waschmittel beschriebenen Builder und Cobuilder in Betracht. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich neben Polyphosphaten Zeolithe, Bicarbonate, Borate, Silicate oder Orthophosphate der Alkalimetalle.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die
45 Nitrilotriessigsäure, Ethylenediamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diaminessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und

Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphansäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphansäure, Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure 5 und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure).

10

Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder werden vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, Carboxylgruppen-enthaltende Verbindungen vorgeschlagen. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexie-15 rungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z.B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofurantetracarbon- säure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und deren Gemische.

20 Reinigungsverstärker können ausgewählt werden aus der Gruppe, die von wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycol und Carboxymethylcellulose gebildet wird.

25 pH-Wert-Regulatoren: Da viele Reinigungsmittel für den Haushalt im Allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d.h. ihre wässrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder wässriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,0 bis 9,5 aufweisen, kann zur Regulierung des pH-Wertes 30 ein Zusatz saurer beziehungsweise alkalischer Komponenten erforderlich sein.

Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate oder Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder deren Gemische.

40 Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler, wie beispielsweise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere Ethanol), Alkylarylsulfonate (insbesondere Toluol-, Xylol- und/oder Cumolsulfonat) und niedere Alkylsulfate (insbesondere Octyl- und 2-Ethylhexylsulfat). Als Lösungsvermittler 45 sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75°C, wie beispielsweise Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwer-

26

tigen Alkoholen, insbesondere Butyldiglycol, sowie die Partialether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen C₁- bis C₆-Alkoholen.

5 Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder Terpenalkohole in Betracht. Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler kann 1:0 bis 5:1, 10 vorzugsweise 1,5:1 bis 3,5:1 betragen.

Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Oligoglyceringemische. Zur Verdickung kommt ferner ein Zu- 15 satz von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid in Betracht. Außerdem können die beanspruchten Mittel Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmittel, etc. enthalten.

20 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können außerdem in folgenden Erzeugnissen zur Anwendung gelangen: Spül- und Nachbehandlungsmittel für Textilien, Leder, Holz und Böden mit Fliesen, Steinzeug, Linoleum oder PVC-Belägen, Reinigungsmittel für Teppichböden und Teppiche sowie Polstermöbel.

25

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1:

30

Eine Mischung aus

499 g	Wasser
12,5 g	Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres Molekulargewicht 128000)
35 12,5 g	Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
75 g	Paraffinöl
75 g	Parfümöl (Tannenduft)
4 g	Methylmethacrylat
3,5 g	Methacrylsäureanhydrid
40 0,1 g	t-Butylperpivalat

wird bei Raumtemperatur mit einem schnelllaufenden Zahnscheibenrührer bei 5500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 1 bis 10 µm Durchmes- 45 ser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerührer auf 59°C aufgeheizt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von einer Stunde auf 63°C und innerhalb von wei-

teren 3 h auf 80°C erhöht. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 8 µm, einige wenige bis 20 µm.

5 Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und getrocknet. Die Glasplatte riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Glasplatte wird anschließend für 10 Minuten in Wasser getaucht, das mit verdünnter Natronlauge auf pH 10 eingestellt wurde. Die Mikrokapseln haben sich dabei aufgelöst
10 und den Inhalt zum Teil ins Wasser freigegeben und die Glasplatte mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

Beispiel 2:

15 Eine Mischung aus

512 g	Wasser
6 g	Phenolsulfonsäurekondensat
8 g	Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 90
236 g	Paraffinöl
20 200 g	Tannenduftmischung
45,3 g	Methylmethacrylat
39,7 g	Diethylaminoethylmethacrylat
0,63 g	Azobisisobutyronitril
0,92 g	Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat

25 wird bei Raumtemperatur mit einem schnellaufenden Zahnscheibenrührer bei 4500 Upm 20 Minuten dispergiert. Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion von Teilchen von 2 bis 15 µm Durchmesser. Diese Emulsion wird unter Rühren mit einem Ankerrührer auf
30 60°C aufgeheizt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Temperatur der Öl-in-Wasser-Emulsion wird dann innerhalb von 20 Minuten auf 65°C erhöht und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird abgekühlt. Die meisten Mikrokapseln besitzen einen Durchmesser von 2 bis 15 µm, einige wenige bis 40 µm.

35 Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel auf eine Polyestfolie aufgezogen und getrocknet. Die Folie riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Diese Folie wird anschließend für 10 Minuten in 2%ige Ameisensäure getaucht. Die Mikrokapseln haben sich dabei
40 aufgelöst und den Inhalt zum Teil freigegeben und die Folie mit dem Mikrokapselfilm riecht stark nach Tannenduft.

Patentansprüche

- 5 1. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% kationogene Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist, enthält.
10
2. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, wobei es sich bei den kationogenen Monomeren um Aminoalkyl(meth)acrylate und/oder Aminoalkyl(meth)acrylamide handelt.
15
3. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit sauer hydrolysierbarer Bindung um Alkylenbis(meth)acrylamide handelt.
20
4. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst.
25
5. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophobe Material wenigstens einen unter Bleichaktivatoren, Schaumämpfern, optischen Aufhellern und Enzymen ausgewählten Bestandteil umfasst.
30
6. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist, enthält.
35
7. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 6, wobei es sich bei den anionogenen Monomeren um ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Monocarbonsäuren oder C₄-C₆-Dicarbonsäuren oder Halbester oder intramolekulare Anhydride ethylenisch ungesättigter C₄-C₆-Dicarbonsäuren handelt.
40
- 45

8. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 6 oder 7, wobei es sich bei den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren mit basisch hydrolysierbarer Bindung um Anhydride monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren handelt.

5

9. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in sprühgetrockneter Form.

10. Verwendung einer Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Waschmitteln für Textilien und Reinigungsmitteln für nicht-textile Oberflächen, die Haut oder Haare.

11. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle aus einem Polymerisat, das in einpolymerisierter Form enthält entweder

20 (i) wenigstens 1 Gew.-% anionogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung basisch hydrolysierbar ist; oder

25 (ii) wenigstens 1 Gew.-% kationogene monoethylenisch ungesättigte Monomere und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer hydrolysierbar ist.

30 35 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, außerdem enthaltend wenigstens einen Bestandteil, der ausgewählt ist unter Tensiden und/oder Gerüstsubstanzen.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/06458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F C11D B01J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 August 1999 (1999-08-06) page 10, line 23 - line 27; claims 1,5,6; example 1 --- US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1 August 1972 (1972-08-01) claims 1-6; examples 1-5,8,10,15 --- DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18 August 1978 (1978-08-18) abstract --- -/-	6,7,9-12 1,2,4,6, 7,9-12 1,2
X		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2000

Date of mailing of the international search report

10/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/06458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; Langley John Graham (GB); Mistry Kishor Kumar) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1-9; examples ---	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29 June 1976 (1976-06-29) column 2, line 45 - line 65 claims 1,6; examples 8,10,17,18,32 column 4, line 10 - line 15 ---	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31 October 1991 (1991-10-31) page 36, line 1 - line 5; example 8; tables A,C ---	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12 June 1974 (1974-06-12) claims; examples ---	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5 January 1995 (1995-01-05) cited in the application page 5, line 44 - line 48; claims 1-5; examples page 5, line 61 - line 64 ----	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat I Application No

PCT/EP 00/06458

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2774390	A	06-08-1999	AU WO	2170399 A 9938946 A	16-08-1999 05-08-1999
US 3681248	A	01-08-1972	US JP JP US US	3772215 A 51006726 B 53039275 B 3576760 A 3660071 A	13-11-1973 02-03-1976 20-10-1978 27-04-1971 02-05-1972
JP 53094274	A	18-08-1978		NONE	
WO 9724178	A	10-07-1997	AU	1203797 A	28-07-1997
US 3966902	A	29-06-1976	US	3886125 A	27-05-1975
WO 9115947	A	31-10-1991	US US US US AU AU CA DE DE EP JP US US US	5073296 A 5084208 A 5169622 A 5169623 A 636743 B 7565391 A 2080014 A 69124093 D 69124093 T 0524973 A 3057098 B 5130121 A 5252324 A 5252325 A	17-12-1991 28-01-1992 08-12-1992 08-12-1992 06-05-1993 11-11-1991 18-10-1991 20-02-1997 03-07-1997 03-02-1993 26-06-2000 14-07-1992 12-10-1993 12-10-1993
DE 2360384	A	12-06-1974	CH AR AU BE DD ES FR GB JP NL SU US ZA	594444 A 199710 A 6297773 A 808034 A 110181 A 420930 A 2208716 A 1436355 A 49086525 A 7316576 A 529804 A 4021364 A 7309171 A	13-01-1978 23-09-1974 29-05-1975 15-03-1974 12-12-1974 01-04-1976 28-06-1974 19-05-1976 19-08-1974 06-06-1974 25-09-1976 03-05-1977 27-11-1974
DE 4321205	A	05-01-1995	FR GB JP US	2706784 A 2280164 A, B 7144126 A 5596051 A	30-12-1994 25-01-1995 06-06-1995 21-01-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Ies Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/50 B01J13/14 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C11D B01J A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	FR 2 774 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6. August 1999 (1999-08-06) Seite 10, Zeile 23 - Zeile 27; Ansprüche 1,5,6; Beispiel 1 ---	6,7,9-12
X	US 3 681 248 A (SHEPHERD THOMAS H ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5,8,10,15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1978-67869A XP002150151 & JP 53 094274 A (RICOH KK), 18. August 1978 (1978-08-18) Zusammenfassung ---	1,2 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. Oktober 2000

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat...les Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 24178 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; Langley John Graham (GB); MISTRY KISHOR KUMAR) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Ansprüche 1-9; Beispiele ---	1,2,5,10
X	US 3 966 902 A (CHROMECEK RICHARD C) 29. Juni 1976 (1976-06-29) Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 65 Ansprüche 1,6; Beispiele 8,10,17,18,32 Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 15 ---	1,2,4,6, 7,10-12
X	WO 91 15947 A (ISP INVESTMENTS INC) 31. Oktober 1991 (1991-10-31) Seite 36, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiel 8; Tabellen A,C ---	1,2,10
X	DE 23 60 384 A (SPEISER PETER P) 12. Juni 1974 (1974-06-12) Ansprüche; Beispiele ---	1,3
A	DE 43 21 205 A (BASF AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 44 - Zeile 48; Ansprüche 1-5; Beispiele Seite 5, Zeile 61 - Zeile 64 -----	6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 00/06458

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2774390	A	06-08-1999		AU 2170399 A WO 9938946 A		16-08-1999 05-08-1999
US 3681248	A	01-08-1972		US 3772215 A JP 51006726 B JP 53039275 B US 3576760 A US 3660071 A		13-11-1973 02-03-1976 20-10-1978 27-04-1971 02-05-1972
JP 53094274	A	18-08-1978		KEINE		
WO 9724178	A	10-07-1997		AU 1203797 A		28-07-1997
US 3966902	A	29-06-1976		US 3886125 A		27-05-1975
WO 9115947	A	31-10-1991		US 5073296 A US 5084208 A US 5169622 A US 5169623 A AU 636743 B AU 7565391 A CA 2080014 A DE 69124093 D DE 69124093 T EP 0524973 A JP 3057098 B US 5130121 A US 5252324 A US 5252325 A		17-12-1991 28-01-1992 08-12-1992 08-12-1992 06-05-1993 11-11-1991 18-10-1991 20-02-1997 03-07-1997 03-02-1993 26-06-2000 14-07-1992 12-10-1993 12-10-1993
DE 2360384	A	12-06-1974		CH 594444 A AR 199710 A AU 6297773 A BE 808034 A DD 110181 A ES 420930 A FR 2208716 A GB 1436355 A JP 49086525 A NL 7316576 A SU 529804 A US 4021364 A ZA 7309171 A		13-01-1978 23-09-1974 29-05-1975 15-03-1974 12-12-1974 01-04-1976 28-06-1974 19-05-1976 19-08-1974 06-06-1974 25-09-1976 03-05-1977 27-11-1974
DE 4321205	A	05-01-1995		FR 2706784 A GB 2280164 A, B JP 7144126 A US 5596051 A		30-12-1994 25-01-1995 06-06-1995 21-01-1997

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Juli 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/49817 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00**

BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinweg 3, 67117
Limburgerhof (DE). BERTLEFF, Werner [DE/DE];
Franz-Marc-Str. 12, 68519 Viernheim (DE). NEUMANN,
Peter [DE/DE]; Poststr. 28, 68309 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00048**

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Januar 2001 (04.01.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(70) Angaben zur Priorität:
100 00 223.4 5. Januar 2000 (05.01.2000) DE

Veröffentlicht:

— *Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **JAHNS, Ekkehard**
[DE/DE]; Wintergasse 19/2, 69469 Weinheim (DE).

(54) Title: **MICROCAPSULE PREPARATIONS AND DETERGENTS AND CLEANING AGENTS CONTAINING MICROCAPSULES**

(54) Bezeichnung: **MIKROKAPSELZUBEREITUNGEN UND MIKROKAPSELN ENTHALTENDE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL**

WO 01/49817 A2

(57) **Abstract:** The invention concerns microcapsule preparations containing microcapsules that have a core made of a hydrophobic material including at least one odorous or scent substance and a capsule envelope, which can be obtained by i) radical polymerization of ethylenically unsaturated monomers comprising 30 to 100 weight percent of one or more C₁-C₂₄-alkylester of acrylic and/or methacrylic acid, 0 to 70 weight percent of one bifunctional or polyfunctional monomer, 0 to 40 weight percent of other monomers or ii) acid-induced condensation of melamine formaldehyde precondensates and/or the C₁-C₄-alkylethers thereof. The invention also concerns detergent or cleaning agent compositions containing said microcapsules.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden Mikrokapselzubereitungen, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens eine Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die erhältlich ist durch entweder i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die umfassen: 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, 0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren, 0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern. Beschrieben werden ferner Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die die Mikrokapseln enthalten.

Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapselzubereitungen und Mikrokapseln enthaltende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wobei die Mikrokapseln in ihrem Kern einen Duft- oder 10 Riechstoff enthalten.

Die meisten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten Duft- oder Riechstoffe, um den Zusammensetzungen selbst oder den damit behandelten Textilien oder Oberflächen einen angenehmen 15 Duft zu verleihen. Bei den Duft- oder Riechstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, die gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Oxidation mehr oder weniger empfindlich sind. Es kann daher zu unerwünschten Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Wasch- oder 20 Reinigungsmittel, wie z. B. Tensiden oder Bleichmitteln, kommen, wodurch der Riechstoff zersetzt und/oder die Geruchsnote verändert wird. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beige- 25 mischten Riechstoffmenge sich bereits vor dem Anwendungszeitpunkt verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten.

30

So offenbart die US 5,188,753 eine Detergenzzusammensetzung, die neben oberflächenaktiven Substanzen Riechstoffteilchen enthält, die einen in einem festen Kern aus Polyethylen, Polyamid, Polystyrol oder dergleichen dispergierten Riechstoff enthalten, wobei 35 die Teilchen in einer zerbrechlichen Hülle aus z. B. Harnstoff-formaldehydharzen eingekapselt sind. Die Kapseln zerbrechen bei mechanischer Einwirkung und setzen dabei den eingeschlossenen Riechstoff frei.

40 Die EP-A-0 457 154 beschreibt Mikrokapseln, die durch Polymerisation von Monomeren erhältlich sind, die zusammen mit einem Lösungsmittel und einem Radikalstarter als disperse Phase einer

stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegen, wobei die Polymerisation durch Erhöhung der Temperatur ausgelöst wird.

Die EP-A-0 026 914 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 5 Mikrokapseln durch Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende Material dispergiert ist.

Die DE 199 32 144.2 betrifft Zubereitungen von Mikrokapseln, die 10 in ihrem Kern einen Duft- oder Riechstoff enthalten und deren polymere Hülle durch eine Änderung des pH-Wertes destabilisiert werden kann, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die die Mikrokapseln enthalten.

15 Aus der EP 0 839 902 sind Bleichhilfsmittel enthaltende Mikrokapseln bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Duft- oder Riechstoff enthaltende Mikrokapselzubereitungen oder solche Mikrokapseln enthaltende Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, bei denen die mechanische Stabilität der Kapselhülle so ausgewählt ist, dass der die Mikrokapseln beim Wasch- oder Reinigungsvorgang oder bei der späteren Handhabung der behandelten Textilien oder Oberflächen zerbrechen und ihren Inhalt freigeben.

25

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Duft- oder Riechstoff enthaltende Mikrokapseln gelöst wird, deren Kapselhülle durch Polymerisation acrylischer Monomere oder durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern erhältlich ist.

Die Erfindung betrifft daher eine Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, 35 das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die erhältlich ist durch entweder

i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die umfassen:

40

30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder

45

ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern.

Der mittlere Durchmesser der Mikrokapseln liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 µm, insbesondere 3 bis 50 µm. Das Verhältnis von Wandstärke zum Durchmesser der Mikrokapseln liegt vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,1, insbesondere 0,01 bis 0,05.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine Waschmittelzusammensetzung für Textilien und eine Reinigungsmittelzusammensetzung für nichttextile Oberflächen, die Haut oder Haare, welche eine vorstehende Mikrokapselzubereitung enthält.

Unter einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patschuli, Balsamsenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α-Ionon, β-Ionon, γ-Ionon, α-Isomethylionon, Methylcedrylon, Methyldihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-keton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-indan, Hydroxyphenylbutanon, Benzophenon, Methyl-β-naphthyl-keton, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexyl-carboxaldehyd, Formyl-tricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von Phenyl-acetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cumarin, Decalacton-γ, Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-γ-2-benzopyran, β-Naphthol-methylether, Ambroxan,

Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryophyllenalkohol, Tricyclodecenypropionat, Tricyclodecenyacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butyl-cyclohexylacetat.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimtaldehyd, 2-Methyl-3-(tert-butyphenyl)-propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-butyl-cyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenyacetat und Tricyclodecenypropionate.

Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie z. B. Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind: Phenylethylalkohol, Terpineol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanolacetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Der Duft- oder Riechstoff kann als alleiniges hydrophobes Material den Kern der Mikrokapseln bilden. Alternativ können die Mikrokapseln neben dem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material enthalten, in dem der Duft- oder Riechstoff gelöst oder dispergiert ist. So ist z. B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Löse- oder Dispergiermittel von Vorteil. Ebenso kann zur Erhöhung der Hydrophobie dieses Duft- oder Riechstoffs diesem ein weiteres hydrophobes Material beigefügt werden.

zu den hydrophoben Materialien, die neben dem Duft- oder Riechstoff als Kernmaterial eingesetzt werden können, zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle. Typische Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöle. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z. B. Diethylphthalat, Di-

butylphthalat, Diisohexylphthalat, Dioctylphthalat, Alkylnaphthaline, Dodecylbenzol, Terphenyl und teilweise hydrierte Terphenyle.

5 Das den Duft- oder Riechstoff enthaltende oder daraus bestehende hydrophobe Material wird so gewählt, dass es sich bei Temperaturen zwischen seinem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt von Wasser in Wasser emulgieren lässt.

10 Vorzugsweise macht der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-%, des hydrophoben Kernmaterials aus. Das hydrophobe Material ist vorzugsweise bei 20 °C flüssig.

15 In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Kapselhülle der Mikrokapseln in der erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitung durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt. Die Kapselhülle wird durch Polymerisation von 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% (jeweils bezogen auf 20 das Gesamtgewicht der Monomeren), eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkyester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, der Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylacrylat, 25 iso-Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, 30 Stearylacrylat und/oder Palmitylacrylat.

0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, der Kapselhülle werden von bi- oder polyfunktionellen Monomeren, d. h. zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gebildet. Dies sind z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von zweiwertigen C₂-C₂₄-Alkoholen ableiten, z. B. Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat und 40 1,6-Hexandioldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Methallylmethacrylamid, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat.

0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, der Kapselhülle können aus sonstigen Monomeren aufgebaut sein. Hierzu zählen insbesondere vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol, Vinylpyridin, Vinylester von C₁-C₂₀-Carbonsäuren, 5 wie Vinylacetat, Vinylpropionat; Methacrylnitril, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat, Vinylcyclohexan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

10

Am Aufbau der Kapselhülle sind vorzugsweise im Wesentlichen keine anionogenen Monomere, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, und im Wesentlichen keine kationogenen Monomere, wie Aminoalkyl(meth)acrylate oder Aminoalkyl(meth)acrylamide, beteiligt.

15 Weiter sind am Aufbau der Kapselhülle vorzugsweise im Wesentlichen keine mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere beteiligt, deren ungesättigte Stellen über aufeinanderfolgende chemische Bindungen verbunden sind, wovon wenigstens eine Bindung sauer oder basisch hydrolysierbar ist.

20

Die Mikrokapseln sind durch Polymerisation des die Kapselhülle konstituierenden Monomers oder Monomergemisches in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion erhältlich, wobei die Ölphase aus dem oben erörterten hydrophoben Material besteht, das 25 wenigstens einen Duft- oder Riechstoff enthält. Dieses Herstellungsverfahren ist an sich bekannt und z. B. in der EP-A-0 457 154 beschrieben.

Der Kern der Mikrokapseln wird von dem in Wasser emulgierbaren 30 hydrophoben Material gebildet. Das hydrophobe Material dient gleichzeitig als Lösungs- oder Dispergiermittel für das bei der Herstellung der Kapselhüllen durch Polymerisation eingesetzte Monomergemisch. Die Polymerisation findet dann in der Ölphase einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion statt. Diese Emulsion erhält man, 35 indem man beispielsweise zunächst die Monomeren und einen Polymerisationsinitiator sowie gegebenenfalls einen Polymerisationsregler in dem hydrophoben Material löst und die so erhaltene Lösung in einem wässrigen Medium mit einem Emulgator und/oder Schutzkolloid emulgiert. Man kann jedoch auch zunächst die hydrophobe 40 Phase oder Bestandteile davon in der wässrigen Phase emulgieren und dann zur Emulsion die Monomeren oder den Polymerisationsinitiator sowie die gegebenenfalls noch mitzuverwendenden Hilfsstoffe, wie Schutzkolloide oder Polymerisationsregler zugeben. Bei einer anderen Verfahrensvariante kann man auch das hydrophobe 45 Material und die Monomeren in Wasser emulgieren und anschließend nur noch den Polymerisationsinitiator zugeben. Da das hydrophobe Material in der Emulsion möglichst vollständig mikroverkapselt

werden soll, werden vorzugsweise nur solche hydrophobe Materialien eingesetzt, deren Löslichkeit in Wasser begrenzt ist. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise 5 Gew.-% nicht übersteigen. Für eine vollständige Verkapselung des hydrophoben Materials in der 5 Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsion ist es zweckmäßig, die Monomeren entsprechend ihrer Löslichkeit im hydrophoben Material auszuwählen. Während die Monomeren im Öl im Wesentlichen löslich sind, entstehen daraus bei der Polymerisation in den einzelnen Ölträpfchen Oligo- und Polymere, die weder in der Ölphase noch in der 10 Wasserphase der Öl-in-Wasser-Emulsion löslich sind und an die Grenzfläche zwischen den Ölträpfchen und der Wasserphase wandern. Dort bilden sie im Verlauf der weiteren Polymerisation das Wandmaterial, das schließlich das hydrophobe Material als Kern der Mikrokapseln umhüllt.

15

Zur Ausbildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion werden in der Regel Schutzkolloide und/oder Emulgatoren verwendet. Geeignete Schutzkolloide sind z. B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate. Daneben sind auch Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginate, Pectine, abgebaute Stärken und Kasein einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung ionischer Schutzkolloide. Als ionische Schutzkolloide lassen sich 25 Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerivate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfopropylmethacrylat, sowie Polymerivate von N-(Sulfoethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd anführen. Die Schutzkolloide werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion, zugesetzt. Die als ionische Schutzkolloide verwendeten Polymerivate haben vorzugsweise mittlere Molmassen von 30 500 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Hierfür können alle üblichen Peroxo- und Azoverbindungen in den üblicherweise eingesetzten Mengen, z. B. von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu polymerisierenden Monomere, verwendet werden. Bevorzugt sind solche Polymerisationsinitiatoren, die in der Ölphase oder in den Monomeren löslich sind. Beispiele dafür sind t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Amylperoxypivalat, Dilau-45 roylperoxid, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen.

Die Polymerisation der Öl-in-Wasser-Emulsion wird üblicherweise bei 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei 40 bis 90 °C, durchgeführt. Üblicherweise wird die Polymerisation bei Normaldruck vorgenommen, kann jedoch auch bei verminderter oder erhöhtem Druck erfolgen, z. B. im Bereich von 0,5 bis 20 bar. Zweckmäßigerweise geht man so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Schutzkolloid und/oder Emulgatoren hydrophoben Materialien, Polymerisationsinitiatoren und Monomeren mit einem schnelllaufenden Dispergator auf die gewünschte Tröpfchengröße des hydrophoben Materials emulgiert und die stabile Emulsion unter Rühren auf die Zerfallstemperatur des Polymerisationsinitiators erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch die Wahl der Temperatur und der Menge des Polymerisationsinitiators in bekannter Weise gesteuert werden. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch weitere Zeit, z. B. 2 bis 6 Stunden lang fort, um den Umsatz der Monomeren zu vervollständigen.

Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man während der Polymerisation die Temperatur des polymerisierenden Reaktionsgemisches kontinuierlich oder periodisch erhöht. Dies geschieht mit Hilfe eines Programms mit ansteigender Temperatur. Die gesamte Polymerisationszeit kann zu diesem Zweck in zwei oder mehr Perioden unterteilt werden. Die erste Polymerisationsperiode ist durch einen langsamen Zerfall des Polymerisationsinitiators gekennzeichnet. In der zweiten Polymerisationsperiode und gegebenenfalls weiteren Polymerisationsperioden wird die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht, um den Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu beschleunigen. Die Temperatur kann in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich in linearer oder nichtlinearer Weise erhöht werden. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende der Polymerisation kann bis zu 50 °C betragen. Im Allgemeinen beträgt diese Differenz 3 bis 40 °C, vorzugsweise 3 bis 30 °C.

35

Alternativ kann die Kapselhülle der in der erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitung enthaltenen Mikrokapseln durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende hydrophobe Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Schutzkolloids hergestellt werden. Ein derartiges Verfahren ist an sich bekannt und z. B. in der EP-A-0 026 914 beschrieben. Hierbei geht man im Allgemeinen so vor, dass man das hydrophobe Material in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, die vorzugsweise einen pH von 3 bis 6,5 aufweist, zu feinen Tröpfchen emulgiert. Zu der vorgelegten Emulsion wird unter Durchmischen die wässrige Lösung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates und/

oder dessen C₁-C₄-Alkylethers zugegeben. Bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, bevorzugt etwa 60 °C, bilden sich die Mikrokapseln aus. Nach Beendigung der Zugabe wird die Kondensation zu Ende geführt. Alternativ kann man die Kapseln bei einer 5 Temperatur von 20 bis 50 °C, bevorzugt etwa 35 °C, präformieren und anschließend die Temperatur erhöhen, um die Kapselwand zu härten. Zur Aushärtung der Kapselwand wird auf eine Temperatur von mindestens 50 °C, vorzugsweise 75 bis 95 °C, erwärmt.

10 Als Schutzkolloide sind insbesondere Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere geeignet. Vorzugsweise weisen diese einen K-Wert nach Fikentscher von 100 bis 170 oder Viskosität von 200 bis 5 000 mPa·s bei 489 s⁻¹ (gemessen bei 25 °C in 20 gew.-%iger wässriger Lösung bei pH 4,0 bis 7,0) auf. Bevorzugt sind Polymere mit 15 einem K-Wert von 115 bis 160 oder solche, deren Viskosität 400 bis 4 000 mPa·s beträgt.

Als wasserlösliche Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere kommen z. B. Polymerisate des Sulfoethyl(meth)acrylats, des Sulfopropyl(meth)acrylats, der Maleinimid-N-ethansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Betracht. Bevorzugt sind Polymere der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Polymere liegen in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Form der Alkalimetallsalze, insbesondere der Natriumsalze, vor. Als Sulfonsäuregruppen-tragende Polymere kommen außer den Homopolymerisaten der genannten Monomere Copolymeren in Betracht, die außer dem genannten Sulfonsäuregruppen-tragenden Monomeren C₁-C₃-Alkylacrylate, Hydroxy-C₂-C₄-alkylacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, Propylacrylat, Hydroxypropylacrylat und/oder N-Vinylpyrrolidon enthalten. 20 Im Falle der Acrylate beträgt deren Anteil im Copolymerisat maximal 30 Gew.-%. Im Falle der Hydroxyalkylacrylate sollte deren Anteil nicht größer als 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Comonomeren, sein. Bei Copolymerisaten mit N-Vinylpyrrolidon liegt 25 der Anteil an Sulfonsäuregruppen-tragenden Monomeren bei mindestens 5, vorzugsweise wenigstens 30 Gew.-%. Die Sulfonsäuregruppen-tragenden Homo- und Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die Anwendungsmenge an Schutzkolloid liegt in der Regel zwischen 40 1 und 5,5, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4,5 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase.

Als Ausgangsstoffe für die Kapselhülle eignen sich Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und/oder deren C₁-C₄-Alkylether, insbesondere Methylether, mit einem molaren Verhältnis von Melamin zu 45 Formaldehyd von 1:1,5 bis 1:6, vorzugsweise 1:3 bis 1:6. Besonders bevorzugt sind Methylether-Vorkondensate mit einem molaren

10

Verhältnis von Melamin:Formaldehyd:Methanol von 1:3,0:2,0 bis 1:6,0:4,0, insbesondere 1:3,5:2,2 bis 1:4,5:2,8. Vorzugsweise sind die eingesetzten Vorkondensate in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, ohne eine Trübung zu erzeugen.

5

Die Kondensation der Vorkondensate erfolgt im Allgemeinen bei einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise von 3,5 bis 5,5. Der pH-Wert der wässrigen Phase kann mit Säure, vorzugsweise mit Ameisensäure, eingestellt werden.

10

Die Dispergierung des hydrophoben Materials erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Homogenisier- oder Dispergiermaschinen, wobei diese Geräte mit oder ohne Zwangsdurchlaufvorrichtung versehen sein können. Die Kapselgröße kann über die Umdrehungszahl des

15 Dispergier- oder Homogenisiergeräts und/oder mit Hilfe der Konzentration des Schutzkolloids gesteuert werden. Dabei nimmt mit Erhöhung der Umdrehungszahl die Größe der dispergierten Teilchen ab. Mit steigender Viskosität der wässrigen Phase oder mit fallender Viskosität des Kernmaterials nimmt in der Regel die Tröpf-
20 chengröße und damit die Größe der Kapseln ab.

Es ist wichtig, dass die Dispergiergeräte zu Beginn der Kapselbildung eingesetzt werden. Bei kontinuierlich arbeitenden Geräten mit Zwangsdurchlauf ist es vorteilhaft, die Emulsion mehrmals 25 durch das Scherfeld zu schicken. Wenn die dispergierten Tröpfchen vom Wandmaterial umhüllt sind, erfolgt die Aushärtung der Kapseln vorteilhafterweise unter Rühren mit normalen Rührern, wie Anker- rührer, Propeller- oder Impellerrührer. Es besteht sonst die Gefahr, dass die Kapseln im Scherfeld wegen der hohen Scherenergie 30 aufgebrochen werden und da die Kondensation des Vorkondensats bereits fortgeschritten ist, die Löcher nicht mehr geschlossen werden. Kapselbildung und Kapselgröße kann leicht unter einem Licht- mikroskop kontrolliert werden. Die noch nicht verkapselten Öl- tröpfchen laufen unter dem Deckglas auf dem Objektträger rasch 35 zusammen. Sind die Tröpfchen stabil, hat sich bereits eine feste Wand um diese herum abgeschieden. Die für den Einzelfall optimalen Bedingungen, wie Temperatur, pH, Rührer und die Zulaufgeschwindigkeit des Vorkondensates können anhand von Routineversu- chen leicht ermittelt werden.

40

Die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen Kapseln können noch restlichen freien Formaldehyd enthalten. Der Formaldehyd- Restgehalt kann durch Zugabe von geeigneten Formaldehydfängern, wie Ethylenharnstoff und/oder Melamin gebunden werden. Vorteil- 45 hafterweise wird die Formaldehydentfernung unmittelbar im An- schluss an die Auskondensation (Härtung) durchgeführt.

Die nach einer der vorstehend geschilderten Vorgehensweisen erhaltenen Mikrokapseldispersionen können anschließend in üblicher Weise sprühgetrocknet werden. Zur Erleichterung der Redispergierung der sprühgetrockneten Mikrokapseln können den Dispersionen 5 vor der Sprühtrocknung gegebenenfalls zusätzliche Mengen an Emulgator und/oder Schutzkolloid zugegeben werden. Geeignete Emulgatoren beziehungsweise Schutzkolloide sind die vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung der Mikrokapseldispersion genannten. Im Allgemeinen wird die wässrige Mikrokapseldispersion in 10 einem Warmluftstrom zerstäubt, der im Gleich- oder Gegenstrom, vorzugsweise im Gleichstrom, mit dem Sprühnebel geführt wird. Die Eingangstemperatur des Warmluftstroms liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 200 °C, vorzugsweise 120 bis 160 °C, und die Ausgangstemperatur des Luftstroms liegt im Allgemeinen im Bereich 15 von 30 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C. Das Versprühen der wässrigen Mikrokapseldispersion kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklen oder Filterabscheidern. Die flüssigen oder sprühgetrockneten Mikrokapselzubereitungen 20 können zur Formulierung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben den erfindungsgemäßen Mikrokapselzubereitungen in der Regel weitere übliche Bestandteile. Zu den üblichen Bestandteilen von Waschmitteln für Textilien zählen unter anderem Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder), d. h. anorganische Builder und/ 25 oder organische Cobuilder, Tenside, insbesondere anionische und/ oder nichtionische Tenside. Weitere Hilfs- und Begleitstoffe sind Stellmittel, Komplexbildner, Phosphate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-Release-Polymer, Farübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, unverkapselte Parfümöl, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen. Die Auswahl geeigneter Hilfsstoffe liegt im Rahmen des Fachwissens 30 des Fachmanns. Zu den Waschmitteln zählen vorliegend auch Textilnachbehandlungsmittel, wie Weichspüler sowie imprägnierte Vliese, 35 die mit der feuchten Wäsche in den Wäschetrockner eingelegt werden und Zusätze, die bei der Wäsche getrennt vom Waschmittel zugesetzt werden.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen an- 45 organischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

12

Geeignete anorganische Builder sind z. B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z. B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 021 491, EP-A 0 087 035, US 4,604,224, GB-A 20 13 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und WO-A-94/24 251.

10

Weitere geeignete anorganische Builder sind z. B. amorphe oder kristalline Silikate, wie z. B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate, wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammonsäure eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

40 Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate, wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen, wie beispielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze, wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze, wie z. B. Hydroxethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/10 oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung 15 enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

20 Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

25 Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

30 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

35 Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise:

C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren, wie z. B. Bernstein-
säure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentan-
40 tetracarbonsäure und Alkyl- und Alkylenbernsteinsäuren mit
C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkylen-Resten;

C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Glu-
consäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccha-
45 rosemono-, -di- und -tricarbonsäure;

Aminopolycarboxylate, wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethylenediamintetraessigsäure und Serindiessigsäure;

5 Salze von Phosphonsäuren, wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure, Ethylenediamintetra(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphat).

Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische
10 Cobuilder sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;

15 Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis 60 Gew.-%

20 aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert enthalten sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise
25 Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und
30 Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, 40 (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können dieses auch teilweise oder vollständig zu
45 Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete

Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US 3,887,806 sowie SE-A 43 13 909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Co-
5 builder vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis
10:90 bis 95:5, insbesondere bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis

10 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10 000 bis 150 000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester ei-
ner C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis

10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis

15 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-
Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis
80:20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vi-
20 nylpropionat im Gewichtsverhältnis

20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis

90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-
Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis
70:30 variieren kann;

25

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis
40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen,
Propylen oder Isobutan im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt
sind.

30

Pfropfpolymeren ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare
Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US 5,227,446,
DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, sind ebenfalls als organische Co-
builder geeignet.

35

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise
Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure,
Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen
aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis
40 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft
werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf
die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesät-
45 tigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizie-

rende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Ppropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide, wie z. B. 5 saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide, wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu $M_w = 5\ 000$, wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. 10 Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Polypropylenoxid- beziehungsweise Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrbasische C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US 4,746,456.

15 Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepropfte abgebaute beziehungsweise abgebaute reduzierte Stärken und gepropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Ppropfkomponente bei der Ppropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Ppropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

Polyglyoxylsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US 5,399,286, DE-A 41 06 355 und 25 EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus 30 EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

Geeignet als organische Cobuilder sind auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder 35 -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellt, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren beziehungsweise mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

40 Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10 000, vorzugsweise bis zu 5 000.

Geeignete Soil-Release-Polymeren und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020.

Weitere geeignete Soil-Release-Polymeren sind amphiphile Ppropf- oder Copolymeren von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299, US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen, wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

Als Farübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymeren des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyl-oxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15 000 bis 100 000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

Geeignete Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulosen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten.

Die erfindungsgemäßen Parfüme und Geruchsstoffe enthaltenden Mikrokapseln werden vorzugsweise in pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln sowie in Waschmitteltabletten eingesetzt. Dabei kann es sich um klassische Vollwaschmittel oder konzentrierte beziehungsweise kompaktierte Waschmittel handeln.

Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges (Voll)Waschmittel, das Parfüme und Geruchsstoffe in Mikrokapseln enthält, kann beispielsweise die nachstehende Zusammensetzung aufweisen:

0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, wobei vorzugsweise maximal 8 Gew.-% LAS, besonders bevorzugt maximal 4 Gew.-% LAS in der Waschmittelformulierung enthalten sind,

5

0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,

0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% mindestens eines 10 organischen Cobuilders,

0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Perborat oder Per-carbonat,

15 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% erfindungsgemäße Mikrokapseln,

0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5 Gew.-% eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,

20

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% Protease,

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% andere Waschmittelenzyme,

25

0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,

ad 100 % übliche Hilfsstoffe und Wasser.

30

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schütt-dichten im Bereich von 300 bis 1 200, insbesondere 500 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

35

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Shampoos, Badezusätzen, Allzweck-reiniger für nichttextile Oberflächen, z. B. aus Metall, lackiertem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische

40 Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten neben der Mikrokapselzube-reitung üblicherweise Tenside, z. B. anionische oder nichtioni-sche Tenside, Solubilisatoren, polymere Reinigungsverstärker, Farbstoffe, nichtverkapselte Duftstoffe und andere übliche Zu-45 satzstoffe enthalten. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in HAPPI, Juni 1988, S. 78 (B. Milwidsky).

Reinigungsmittel können flüssig, pastös, Schaumförmig oder fest formuliert werden. Beispielsweise werden maschinelle Geschirrspülmittel meist als Pulver, Granulat oder Tablette formuliert. Pulverförmige Formulierungen findet man auch bei abrasiven Scheu-
5 ermitteln.

Üblicherweise werden die Mittel in Form wässriger Konzentrate in den Handel gebracht, die unverdünnt oder verdünnt angewendet werden.

10

Typische Beispiele für anionische Tenside, die in Reinigungsmitteln zur Anwendung gelangen sind:

Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Oleinsulfonate,
Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,

15 α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isothionate,
20 Sarkosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkyl(ether)phosphate, Hydroxyalkylsarkosinate;

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind:

25 Fettsäureamidpolyglycolether, Fett- und Oxoalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Blockcopolymeren von Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung
30 aufweisen.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester
35 (Esterquats).

Typische Beispiele für amphotere beziehungsweise zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

40

Eine Übersicht über geeignete Tenside findet sich beispielsweise in J. Falbe (Hrsg.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin 1987, S. 54-124. Als Tenside für Reinigungsformulierungen kommen auch die vorstehend für Waschmittel beschriebenen Tenside in Betracht. Die Tenside sind in Mengen von 2,5 bis 45 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt, enthalten. Üblicherweise handelt es sich bei den

Reinigungsmitteln um wässrige Lösungen mit einem Aktivsubstanzgehalt von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Gerüstsubstanzen (Builder): Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden als Builder in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere anorganische und/oder organische Komplexbildner verwendet, die vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Aminsalze und insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Zur Anwendung in Reinigerformulierungen kommen auch alle vorgehend für Waschmittel beschriebenen Builder und Cobuilder in Betracht. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich neben Polyphosphaten Zeolithe, Bicarbonate, Borate, Silicate oder Orthophosphate der Alkalimetalle.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylen-20 diamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiaminessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphansäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphansäure, 25 Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure, Aminotri-(methylene phosphonsäure), Methylamino- oder Ethylamino-di-(methylene phosphonsäure) sowie 30 Ethylendiamintetra-(methylene phosphonsäure).

Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder werden vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, Carboxylgruppen-enthaltende Verbindungen vorgeschlagen. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexierungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofurantriacarbon-35 säure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und deren Gemische.

40

Reinigungsverstärker können ausgewählt werden aus der Gruppe, die von wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenglycol und Carboxymethylcellulose gebildet wird.

45

pH-Wert-Regulatoren: Da viele Reinigungsmittel für den Haushalt im Allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d. h. ihre wässrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder 5 wässriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,0 bis 9,5 aufweisen, kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer beziehungsweise alkalischer Komponenten erforderlich sein.

10 Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate oder Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder deren Gemische.

15 Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler, wie beispielsweise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere Ethanol), Alkylarylsulfonate (insbesondere Toluol-, Xylo- und/oder Cumolsulfonat) und niedere Alkylsulfate (insbesondere Octyl- und 2-Ethylhexylsulfat). Als Lösungsvermittler sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75 °C, wie beispielsweise Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Butyldiglycol, sowie die Paraffaether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen C₁- bis C₆-Alkoholen.

Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder Terpenalkohole in Betracht. Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsvermittler kann 1:0 bis 5:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 3,5:1 betragen.

35 Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Oligoglyceringemische. Zur Verdickung kommt ferner ein Zusatz von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und/oder Magnesiumchlorid in Betracht. Außerdem können die Reinigungsmittel Zusätze 40 an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmittel, etc. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können außerdem in folgenden Erzeugnissen zur Anwendung gelangen: Spül- und Nachbehandlungsmittel für Textilien, Leder, Holz und Böden mit Fliesen, Steinzeug, Linoleum oder PVC-Belägen, Reinigungsmittel für Teppichböden und Teppiche sowie Polstermöbel.

22

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht:

In einem zylindrisch geformten 4 l-Rührgefäß mit einem eingebauten Zahnscheibenrührer (5 cm Durchmesser) werden 908 g Wasser und 200 g einer 20 %igen Lösung von Poly-2-acrylamidomethylpropansulfonsäure/Natriumsalz (Viskosität: 770 mPa·s, K-Wert 123) gemischt, die Mischung mit Ameisensäure auf einen pH 4,5 gestellt und auf 60 °C erhitzt. Zu der wässrigen Lösung werden dann bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4 500 Upm eine Ölphase aus 435 g Paraffinöl und 400 g einer Tannenduftmischung dispergiert. Zu der erhaltenen farblosen Dispersion wird dann innerhalb von 60 min gleichmäßig eine auf pH 4,5 gestellte Lösung aus 120 g eines in Wasser klar löslichen, partiell methylierten Vorkondensats (enthält etwa 2,3 CH₃O-Gruppen pro Melaminmolekül) aus 1 Mol Melamin und 5,25 Mol Formaldehyd in 132 g Wasser bei 60 °C zugegeben. Nach insgesamt 65 min wird die entstandene Mikrokapseldispersion mit einem Propellerrührer (500 Upm) bei 60 °C noch 3,5 h nachgerührt. Die Dispersion wird dann abgekühlt, auf pH 7,0 eingestellt und über ein Sieb von 40 µm Maschenweite gesiebt, wobei ein Rückstand von 1 g Feststoff anfällt. Die erhaltene Dispersion ist milchig weiß und enthält nach mikroskopischer Beurteilung Einzelkapseln von vorwiegend 3 bis 6 µm Durchmesser.

Die Mikrokapseldispersion wird mit einem Rakel so auf ein Papier aufgezogen, dass sich nach dem Trocknen etwa 5 g der Mikrokapselzubereitung pro m² auf dem Papier befinden. Das Papier riecht nur wenig nach dem Duftstoff. Durch kräftiges Reiben mit einem Finger zerstört man die Mikrokapseln auf einer Stelle des Papiers und stellt einen starken Tannenduft an dieser Stelle fest. Die Mikrokapseln wurden mechanisch zerstört.

35

40

45

Patentansprüche

1. Mikrokapselzubereitung, enthaltend Mikrokapseln mit einem Kern aus einem hydrophoben Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, und einer Kapselhülle, die erhältlich ist durch entweder
 - i) radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die umfassen:

30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere; oder

 - ii) säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C₁-C₄-Alkylethern.
2. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Durchmesser der Mikrokapseln im Bereich von 1 bis 100 µm liegt.
- 25 3. Mikrokapselzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Wandstärke zum Durchmesser der Mikrokapseln im Bereich von 0,005 bis 0,1 liegt.
4. Mikrokapselzubereitung nach einer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material bei 20 °C flüssig ist.
- 30 5. Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhülle erhältlich ist durch Polymerisation von 30 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, 5 bis 40 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren und 0 bis 30 Gew.-% sonstiger Monomere.

6. Waschmittelzusammensetzung für Textilien oder Reinigungsmittelzusammensetzung für nichttextile Oberflächen, die Haut oder Haare, enthaltend eine Mikrokapselzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
5
7. Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, enthaltend wenigstens einen weiteren Bestandteil, ausgewählt unter Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Gerüstsubstanzen, Tensiden, Stellmitteln, Komplexbildnern, Phosphaten, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polymeren, Farübertragungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyten, optischen Aufhellern, Enzymen, Schaumregulatoren, pH-Wert-Regulatoren, Viskositätsregler.
10
8. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapselzubereitung, bei dem man ein hydrophobes Material, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, zusammen mit ethylenisch ungesättigten Monomeren, die
15
- 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure,
0 bis 70 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren,
0 bis 40 Gew.-% sonstiger Monomere
20
- 25 umfassen, und wenigstens einem Polymerisationsinitiator in Wasser emulgiert und die Temperatur erhöht, um den thermischen Zerfall des Polymerisationsinitiators auszulösen.
30 9. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapselzubereitung, bei dem man Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und/oder deren C₁-C₄-Alkylether in Wasser, in dem ein hydrophobes Material emulgiert ist, das wenigstens einen Duft- oder Riechstoff umfasst, in Gegenwart eines Schutzkolloids säureinduziert kondensiert.
35
- 40
- 45